Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

179. BAND, 1. HEFT

MIT 23 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 30. JANUAR 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 179 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Fischer, J., und R. Kropp, Die Anwendung von Strontium als innerer Standard und Normalisator zur flammenspektrometrischen Bestimmung von Calcium in Gegenwart von verschiedenen Störpartnern. Mit 3 Textabbildungen 1

Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta, Spectrophotometric Determination of Osmium. Part IV. m-Amino Benzoic Acid as a Reagent. With 5 Figures in the Text 13

Deshmukh, G. S., M. G. Bapat and A. L. J. Rao, Diphenyl Carbazon as an Internal Indicator in Volumetric Analysis. Determination of Calcium 18

Neeb, R., Die röntgenfluorimetrische Bestimmung des Osmiums im Mikrogrammbereich. Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle. X. Mit 6 Textabbildungen 21

Banerji, S. K., and A. K. Dey, Sodium Alizarin-3-Sulphonate as a Chromotropic Reagent. Part I. Composition and Stability of the Tungsten(VI)Chelate. With 7 Figures in the Text 30

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

179. BAND

MIT 66 TEXTABBILDUNGEN

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 179. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

BANERJI, S. K., and A. K. DEY, Sodium Alizarin-3-Sulphonate as a Chromotropic Reagent. Part I. Composition and Stability of the Tungsten(VI)Chelate. With 7 Figures in the Text 30

BLASIUS, E,. und D. REXIN, Trennung der Platinelemente unter Anwendung von Ionenaustauschern 105

DAVÍDEK, J., Polarographische Bestimmung von Vanillin. Mit 3 Textabbildungen 165

DESHMUKH, G. S., M. G. BAPAT and A. L. J. RAO, Diphenyl Carbazon as an Internal Indicator in Volumetric Analysis. Determination of Calcium . . . 18

EISENBRAND, J., Beiträge zur Fluorimetrie. V. Chininsulfat als Fluorescenzstandard. Messungen seiner Fluorescenzintensität in wäßrigen Lösungen und Eisessiglösungen mit Schwefelsäure- und Perchlorsäurezusätzen. Einflüsse von Puffergemischen. Mit 1 Textabbildung 170

EISENBRAND, J., und M. RAISCH, Beiträge zur Fluorimetrie. VI. Die Beeinflussung der Fluorescenz von Chininsulfat in wäßrigen Lösungen durch Chlorionen in ihrer Abhängigkeit von der Säurekonzentration 352

EISENBRAND, J., und M. RAISCH, Beiträge zur Fluorimetrie. VII. Die Beeinflussung der Fluorescenz von Chininsulfat in wäßrigen Lösungen durch Halogenionen in ihrer Abhängigkeit von der Salzkonzentration 406

FISCHER, J., und R. KROPP, Die Anwendung von Strontium als innerer Standard und Normalisator zur flammenspektrometrischen Bestimmung von Calcium in Gegenwart von verschiedenen Störpartnern. Mit 3 Textabbildungen 1

GEYER, R., und K. CHOJNACKI, Dimethylgelb als Adsorptionsindicator zur indirekten Kaliumbestimmung mit Tetraphenyloborat 409

GEYER, R., und H. FRANK, Eine Glaselektrode zur Indizierung der direkten Kaliumtitration mit Calciumtetraphenyloborat. Mit 3 Textabbildungen . . . 99

GÖRLICH, P., Die richtige Fehlerberechnung und die Vertrauensgrenzen indirekter Analysen 266

HUNOLD, G. A., und B. SCHÜHLEIN, Die Pyridin-Alkali-Reaktion als Grundlage zur Bestimmung chlorierter aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Mit 3 Textabbildungen 81

JACKWERTH, E., und H. G. KLOPPENBURG, Untersuchungen zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen in der Spurenanalyse durch Röntgenfluorescenzspektroskopie. Mit 4 Textabbildungen 186

JANAUER, G. E., und J. KORKISCH, Mikrobestimmung von Vanadium und Nickel in Rohölen und Rohölprodukten 241

KIENITZ, H., und O. RIEDEL, Quantitative Bestimmung des ^{14}C-Gehaltes markierter Stoffe in einer geschlossenen Glasapparatur. Mit 2 Textabbildungen 93

KORONDÁN, I., und J. ZÝKA, Bemerkungen zum Gebrauch des Silber-Reduktors. Mit 1 Textabbildung 161

KULANDAIVELU, V., and A. P. MADHAVAN NAIR, Coulometric Estimation of Ferrocyanides 342

LASSNER, E., R. PÜSCHEL und R. SCHARF, Die photometrische Bestimmung des Titans neben Niob und Tantal als Peroxytitanyl-1,2-diaminocyclohexan-N,N,N′,N′-tetraacetat. Mit 3 Textabbildungen 345

MAJUMDAR, A. K., and J. G. SEN GUPTA, Spektrophotometric Determination of Osmium. Part IV. m-Amino Benzoic Acid as a Reagent. With 5 Figures in the Text 13

MAURICE, M. J., und S. M. PLOEGER, UV-Spektrophotometrische Bestimmung von Spuren Blei, Eisen und Kupfer in Zinksulfat. Mit 4 Textabbildungen 246

Seite

Meyer, S., und O. G. Koch, Photometrische Bestimmung von Antimon mit Methylfluoron. Mit 4 Textabbildungen 175
Neeb, R., Die röntgenfluorimetrische Bestimmung des Osmiums im Mikrogrammbereich. Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle. X. Mit 6 Textabbildungen 21
Pastuska, G., Die Kieselgelschicht-Chromatographie von Phenolen und Phenolcarbonsäuren. I. Mitteilung 355
Pastuska, G., Untersuchungen über die qualitative und quantitative Bestimmung der Zucker mit Hilfe der Kieselgelschicht-Chromatographie. II. Mitteilung 427
Pfordte, K., und K. Pohle, Photochemische Veränderungen am Milcheiweiß. Mit 4 Textabbildungen 321
Riess, C., Nachweis und Abtrennung höhermolekularer Phosphate in Phosphatgemischen 358
Salaria, G. B. S., Separations Involving Sulphides. I. Separation of Pentavalent Antimony from Alkaline Earths 91
Shankaranarayana, M. L., and C. C. Patel, Jodimetric Estimation of Water-Soluble Dithiocarbamates 263
Ströhl, G., Sauerstoffbestimmung an Silberoberflächen, Mit 1 Textabbildung 259
Stužka, V., J. Kvapil und M. Kuraš, Über die Reaktionsfähigkeit der Amidoximgruppe. XI. Mitteilung 401
Urban, P. J., Colorimetry of Sulphur Anions. Part I. An improved colorimetric Method for the Determination of Thiosulphate 415
Urban, P. J., Colorimetry of Sulphur Anions. Part II. A specific colorimetric Method for the Determination of Trithionate 422
Wrabetz, K., und W. Sassenberg, Die gaschromatographische Analyse von Phenol-Kresol-Xylenol-Gemischen unter besonderer Berücksichtigung des o-Kresolgehalts in Trikresylphosphat. Mit 4 Textabbildungen 333
Wroński, M., Mercurimetrische Titration von Thiosulfat und Sulfid in Gegenwart von Dithionit 350

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Röntgenanalyse und chemische Bindung (P. D. Zemany) 116
Lösungsspektralanalyse im kondensierten Funken mit Hilfe einer rotierenden Funkenstrecke (W. Guttmann und H. Becker; W. Guttmann; W. Guttmann, H. Becker und G. Müller-Uri) 117
Ultraviolettspektroskopie mit polarisiertem Licht (F. Dörr und M. Held) . . . 117
Automatische Registrierung von derivativen Ultraviolettspektren (E. C. Olson und C. D. Alway) 118
Erweiterung der Differentialphotometrie auf Mehrkomponentensysteme (S. D. Ross und D. W. Wilson; S. D. Ross und D. W. Wilson) 118
Photometrische Titration von schwachen Basen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln (L. E. I. Hummelstedt und D. N. Hume) 118
Nachweis der Adsorption und Desorption von organischen Verbindungen an Chromatographiesäulen aus Silicagel (M. Blumer) 119
Gaschromatographie (A. Zlatkis und H. R. Kaufman; Z. Böhm) 119
Papierchromatographie (A. Lewandowski; H. Witkowski; A. Lewandowski und J. Ignasiak; A. Lewandowski; A. J. Woiwod; A. Waksmundzki und E. Soczewiński; G. G. Blake; G. G. Blake; J. R. Tata und A. W. Hemmings; J. Fouarge und G. Duyckaerts) 119
Thermogravimetrische Analyse (P. L. Waters) 122
Anwendungen der Elektrographie in der analytischen Chemie (W. Wawrcyczek). Mit 1 Textabbildung 123

Seite

Die Rolle der Neutronenaktivierungsanalyse bei der Lösung analytischer Probleme in der Kerntechnologie (D. F. C. Morris) 123
Kontinuierliche Messung der Radioaktivität geringer Flüssigkeitsströme (W. J. Blaedel und E. D. Olsen) 124
Fehlermöglichkeit bei der Messung radioaktiver Proben (F. Knappen) 124
γ-Absorptiometer für Laboranalysen der schweren Elemente (W. L Maddox und M. T. Kelley; R. C. Milham; M. H. Sweet) 124
Berechnungsgrundlagen für die Einfach-Explosionsgasanalyse (J. H. Robertson) 125
Ausführung von Redoxreaktionen unter Benutzung von Ionenaustauschern (L. Erdey, J. Inczédy und I. Markovits; B. Sansoni) 125
Fällung von Metalloxinaten aus homogener Lösung (E. D. Salesin und L. Gordon) 126
Gaschromatographie (A. I. M. Keulemans; J. Janák; J. Janák) 196
Qualitative Analyse von gewöhnlichen Anionen (I. I. M. Elbeih und M. A. Abou-Elnaga) 197
Potentiometrische Titration schwacher Säuren in wasserfreier methyläthylketonischer Lösung (A. P. Kreškov, L. N. Bykova und N. A. Mchitarjan) 197
Analyse des ternären Systems Cyclohexanon-Cyclohexanol-Wasser (L. Ja. Gorodeckij und V. M. Olevskij) 198
Pyrolytische Reaktionen einiger niedrig siedender Lösungsmittel (F. Feigl, D. Goldstein und D. Haguenauer-Castro) 198
Unterteilung einer Anzahl von Kationen in 2 Gruppen auf Grund des capillaren Verhaltens wäßriger Salzlösungen (A. Fujita) 198
Dissoziationskonstanten der Sebacin- und Tetrachlorphthalsäure sowie die Löslichkeitsprodukte ihrer Thorium-, Lanthan-, Cer-, Praseodym- und Neodymsalze (P. E. Wenger und I. Kapétanidis) 198
Untersuchung einiger Derivate des Variaminblaus (L. Erdey, É. Bányai und É. B.-Gere) 199
Fluorescenzindicatoren (J. H. Eggers; J. Körbl, F. Vydra und R. Přibil; D. H. Wilkins; D. H. Wilkins; J. Körbl und V. Svoboda; J. H. Eggers; R. Belcher, D. I. Rees und W. I. Stephen; R. Belcher und A. J. Nutten) 199
Flammenphotometrie (S. Fukushima; S. Fukushima; R. Avni und C. Th. J. Alkemade) 276
Überblick und Ausblick über die Anwendungsmöglichkeiten der Infrarotanalyse für die organische Strukturbestimmung (C. La Lau; L. A. van Dijk) . 277
Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten der Diffraktionsanalyse bei organischen Verbindungen (C. H. MacGillavry) 277
Kinematische Untersuchung von Kristallstrukturumwandlungen mit Debye-Scherrer-Aufnahmen (R. E. Thun, J. Johnson, B. H. Krause und E. A. Meredith) 278
Überblick über die Grundbegriffe einiger in der Analyse organischer und anorganischer Stoffe gebräuchlicher differentieller Migrationsverfahren (H. Michl) 278
Anwendung von Integratoren in der Gaschromatographie (U. Schwenk, H. Hachenberg und E. Schneck) 278
Papierchromatographie (J. C. Giddings, G. H. Stewart und A. L. Ruoff; A. L. Ruoff und J. C. Giddings; L. Szalai und S. Szöke; E. Pluchet und M. Lederer) 279
Mechanismus der Aussalzchromatographie organischer Stoffe an Kationen- und Anionenaustauschern (A. Breyer und W. Rieman III) 280
Trennung von Kationen an einem Kationenaustauscher (J. S. Fritz und S. K. Karraker) 281
Elektrophorese (K. Dose; G. B. Belling und R. E. Underdown) 281
Dielektrische Messungen für Strukturbestimmungen und quantitative Analysen (F. Oehme) 282
Potentiometrische und amperometrische Titrationen mit ÄDTA an Hg- und Cu-Indicatorelektroden (G. Guérin, J. Desbarres und B. Trémillon) . 282

Seite

Voltammetrie (J. Vedel und B. Trémillon; C. A. Streuli) 283
Wechselstrompolarographische Analyse durch Messungen mit harmonischen Schwingungen (H. H. Bauer; H. H. Bauer und P. J. Elving) 283
Einfluß von Platinoxydfilmen auf die Reaktionskinetik an Platinelektroden (D. G. Davis jr.) 283
Unstimmigkeiten bei p_H-Messungen in wasserfreiem Methanol (C. L. de Ligny und P. F. M. Luykx; C. L. de Ligny und A. A. Wieneke; E. W. Kanning und A. W. Campbell) 284
Titration schwacher Säuren bei Verwendung einer Aluminiumelektrode (E. Scarano und S. Signoretti; E. Scarano) 284
Hochfrequenztitrationen (E. Pungor und L. Balázs; E. Pungor) 285
Apparatur zur Mikroanalyse von Gasen und Gasgemischen (M. Lefort) . . . 285
Mikrotitrationen in nichtwäßrigem Medium (L. Serrano-Berges) 285
Thermisches Verhalten von (Äthylendinitrilo)tetraessigsäure und ihren Derivaten (W. W. Wendlandt) 286
Neue metallochrome Indicatoren mit 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol-Struktur (V. Svoboda) 286
Bestimmung geringer Mengen Wasser in Papier (R. G. Armstrong, K. W. Gardiner und F. W. Adams) 286
Übersicht über die für den Gebrauch der im chemisch-analytischen Laboratorium zur Verfügung stehenden Corning Glassorten (J. P. Williams) . . 287

II. Analyse anorganischer Stoffe

UV-Spektrum von in einer Polyäthylenflasche aufbewahrtem Wasser (R. Delhez) 37
Bestimmung der Isotopenverteilung in Lithium (R. F. Coleman; J. W. Weale) 37
Papierchromatographische Auftrennung von natriumtartrathaltigen Gemischen von Kupfer, Cadmium, Kobalt und Nickel (E. J. Singh und A. K. Dey) 37
Verwendung von α,β-Dioximinoacetoacet-o-chloranilid als Fällungsmittel zur Kupfer- und Nickelbestimmung (J. S. Dave und A. M. Talati; J. S. Dave und A. M. Talati; J. S. Dave und A. M. Talati) 38
Steigerung der Genauigkeit der Volhardschen Silbertitrationsmethode durch Einsatz von Neophanglasbrillen (W. Prinz) 38
Reaktionen zwischen Phenanthrolin und Gold-, Platin- bzw. Palladiumchloridlösungen (M. Bobtelsky und M. M. Cohen) 38
Radiometrische Mikrobestimmung von Beryllium und Wismut mit radioaktiv markierter Kobalthexamminlösung (I. Dema, I. Găinar und T. Năcutiu; T. Pîrtea und G. Mihail) 39
Neuer Indicator für die komplexometrische Calciumbestimmung (S. Stankoviansky, V. Podaný, F. Jasinger und P. Majer; G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach) 39
Komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium mit potentiometrischer Endpunktsanzeige (F. Šťáfelda und J. Říhová; J. Polčin) . . 40
Mikrobestimmung von Calcium in Gegenwart von Magnesium (A. B. Gilbert; G. P. Hildebrand und C. N. Reilley; A. B. Gilbert) 40
Trennung von Strontium und Calcium durch Ionenaustausch in Gegenwart von ÄDTA (O. B. Budevski und N. Krasnobaeva) 41
Trennung von Strontium, Calcium, Zink und Yttrium durch Chemochromatographie (J. Takanaka) 41
Flammenphotometrische Bestimmung kleiner Bariummengen (M. Dzubay) . . 41
Komplexometrische Zinkbestimmung (E. Hintzsche) 42
Titration von Zink, Blei oder Wismut mit ÄDTA gegen Xylenolorange (W. Z. Jablonski und E. A. Johnson) 42
Titration von Quecksilber(II) mit Tetraphenyloborat (A. Heyrovský) 42
Di(α-naphthyl)thiocarbazon als Reagens für Quecksilber(II) und Kupfer(II) (S. Takei) 43
Bor (T. Yoshimori und T. Takeuchi; C. L. Luke; L. Silverman und K. Trego) 43

Seite

Aluminium (O. I. Milner und L. Gordon; V. Suk und N. Malát; A. Anton) 43
Extraktion und anschließende colorimetrische Bestimmung von Cer(IV) (S. M. Khopkar und A. K. De) 44
Schnellbestimmung von Thorium in Gegenwart von Zirkonium, Eisen, Lanthan, Uran und sonstigen Schwermetallen (R. Přibil und K. Burger; R. Přibil und K. Burger) 44
Uran (J. Minczewski, J. Malinowski und T. Jankowska; P. N. Palej; F. H. Burstall und R. A. Wells; W. Ryan und A. F. Williams; L. Wódkiewicz; C. A. Nitzel und H. A. De Sesa; T. Jankowska und Z. Kalinowska; A. Foldzinska; C. A. Francois; J. Malinowski und D. Dancewicz; J. Minczewski und S. Kolya; S. Shibata; C. E. Meloan, P. Holkeboer und W. W. Brandt; S. M. Khopkar und A. K. De; A. E. Korvezee) 44
Gallium (I. M. Korenman, F. R. Šejanova und S. D. Kunšin; A. M. Lukin und G. B. Zavarichina; D. P. Ščerbov und A. I. Ivankova; A. M. Lukin und E. A. Boževol'nov; A. Újhidy; G. Scheibe und A. Rivas) 46
Bestimmung von löslicher Kieselsäure (T. Takahashi und S. Miyake; J. D. H. Strickland) 48
Polarographisches Verhalten von Titan(IV) in 1 m Ascorbinsäure (P. Szarvas und A. Gergely) 48
Spektrophotometrische Bestimmung von Zirkonium mit Methylthymolblau (V. F. Lukjanov und E. M. Knjazeva) 49
Anwendung von o-Dihydroxychromenolen zur colorimetrischen Zirkonium- und Hafniumbestimmung (L. I. Kononenko und N. S. Poluektov; L. I. Kononenko und N. S. Poluektov) 49
Analyse von ^{95}Zr-^{95}Nb-Gemischen (J. D. Ludwick) 50
Bestimmung von Hydroxylamin (K. Bhaskara Rao) 50
Bestimmung des ^{18}O-Gehaltes im Phosphation (M. Anbar, M. Halmann und B. Silver) 51
Titrimetrische Bestimmung von Arsenit bzw. Arsentrioxyd mit eingestellter N-Bromsuccinimidlösung in Gegenwart von Arsenat (M. Z. Barakat und A. Abdalla) 51
Titrimetrische Bestimmung von Antimon (M. R. Thompson) 51
Trennung der Radioisotopen von Antimon, Indium und Zinn durch Ionenaustausch (I. Stroński und W. N. Rybakow) 52
Trennung von ^{124}Sb, ^{127m}Te und ^{113,123}Sn mit Hilfe von Ionenaustauschern (I. Stroński und W. N. Rybakow; Y. Sasaki) 52
Trennung des Wismuts von Blei mit Alkalilauge in Anwesenheit von ÄDTA als Komplexbildner für Blei (F. W. Lima und A. Abrão) 52
Mikronachweis von Vanadium mittels Säulenchromatographie (I. Krausz) . . 53
Spektrophotometrische Vanadiumbestimmung mit α-Pyridyl-β-azonaphthol (S. Wakamatsu) 53
Sulfatnachweis in einem einzigen Tropfen (H. Ballczo; H. Ballczo und M. Hodos; H. Weisz; W. Knödel und H. Weisz) 54
Nachweis geringer Mengen Selenat neben Selenit (L. Barcza und E. Schulek) 54
Cerimetrische Bestimmung von Molybdän in stark chloridhaltigen Medien (C. M. Callahan, S. C. Foti und J. R. Lai) 54
Fluorid (K. Hayashi, T. Danzuka und K. Ueno; R. J. Bertolacini und J. E. Barney II; J. E. Barney II und R. J. Bertolacini; R. P. Ashley, H. H. Willard und O. B. Winter; A. Lewandowski und W. Szczepaniak) 55
Absorptionsspektren von Metallfluoriden in der Schmelze (J. P. Young und J. C. White; J. P. Young und C. J. White) 56
Turbidimetrische Chloridbestimmungsmethode (K. N. Synghal) 57
Differentialspektrometrische Rheniumbestimmung (T. M. Maljutina, B. M. Dobkina und Ju. A. Černichov) 57
Vorgänge beim Erhitzen von Eisenoxydhydraten (W. Lodding und L. Hammell) 57
Elektrochromatographische Untersuchungen der komplexen Laurate von Co^{2+}, Ni^{2+} und Cu^{2+} (S. Fišel) 58

Seite

Photometrische Bestimmung von Nickel mit o-Aminobenzaldehydäthylendiimin (M. Mashima) 58
Rutheniumbestimmung (C. Surasiti und E. B. Sandell) 59
Spektralphotometrische Bestimmung von Ruthenium, Rhodium und Palladium (F. Jasim, R. J. Magee und C. L. Wilson) 59
Bestimmung von Palladium mit α,β-Dioximinoacetoacet-o-chloranilid (J. S. Dave und A. M. Talati; J. S. Dave und A. M. Talati) 60
Mikroheterometrische Bestimmung von Platin, Palladium und Gold mit Papaverin bei Anwesenheit von Halogeniden (M. Bobtelsky und M. M. Cohen) 60
Trennung von Platin, Palladium, Gold und Kupfer mit Hilfe der Zirkularpapierchromatographie (T. H. V. Setty) 60
Trennung von Alkalimetallkationen durch Papier-Elektrochromatographie (M. M. Tuckerman und H. H. Strain; G. H. Evans und H. H. Strain) . 359
Caesium (J. Havíř) 360
Kupfer (Y. Yasumori und T. Eguchi; R. P. Singh und N. R. Banerjee; R. P. Singh und V. Shankar) 360
Potentiometrische Titration von Magnesium mit Natronlauge (G. Blümel) . . 360
Zwei colorimetrische Mikromethoden zur Calciumbestimmung auf Grund der Fällung mit 8-Hydroxychinolin und Kupplung zu Azofarbstoffen (V. Armeanu und P. Costinescu) 361
Saubere radiochemische Trennung von Barium und Strontium (H. A. C. Montgomery) 361
Natrium-2,3-dimercaptopropansulfonat zur volumetrischen Bestimmung von Zink (L. A. Vol'f) 362
Cadmium (H. C. Saraswat und S. K. D. Agarwal; H. C. Saraswat; J. Goldstein) 362
Quecksilber (T. Kiba, I. Akaza und O. Kinoshita; T. Kiba, T. Takagi, Y. Yoshimura und I. Kishi; E. B. Sandell; H. Awaya; H. Khalifa und M. G. Allam; H. Khalifa, R. Patzak und O. Doppler) 363
Coulometrische Titration von Quecksilber, Gold, Kupfer oder Hexacyanoferrat(III) (B. Miller und D. N. Hume) 365
Amperometrische Titration von Bor mit Fructose (W. B. Swann, W. M. McNabb und J. F. Hazel; J. R. Martin und J. R. Hayes) 365
Gravimetrische Bestimmung von Scandium (T. I. Pirtea) 366
Seltene Erden (G. R. Harrison; R. N. Kniseley, V. A. Fassel und C. F. Lentz; D. M. Smith und G. M. Wiggins; A. Gatterer und J. Junkes; V. A. Korneev; H. Nagai; R. Püschel; B. Sarma) 366
Trennung des Thoriums von Seltenen Erden (K. Vetejška) 368
Uran (H. P. Holcomb und J. H. Yoe; J. S. Fritz und M. Johnson-Richards; J. H. Yoe, F. Will III und R. A. Black; V. F. Grigoriev, V. F. Lukjanov und E. P. Duderova; S. C. Saraiya, V. S. Srinivasan und A. K. Sundaram; E. Booth und E. A. Terry; H. Kubota) 368
Plutonium (O. L. Kabanova, M. A. Danuschenkova und P. N. Plaley; K. Koyama; R. E. Hamm) 370
Oxydimetrische Bestimmung von Thallium (B. Sharma) 371
Photometrische Bestimmung von geringen Mengen Cyanid (V. Kratochvíl; T. Zincke; W. König) 371
Polarographische Bestimmung von Rhodanidionen in saurer Lösung neben Cyanwasserstoff, Wasserstoffperoxyd und Sulfationen (R. A. Plowman und I. R. Wilson) 372
Schnellmethode zur gravimetrischen Kieselsäurebestimmung (P. Pássera, L. Garzón-Ruipérez und J. Salas-Sanceledonio) 372
Quantitative Tüpfelmethode zur Bestimmung von Germanium (B. M. Lipšic und G. K. Smirnova) 372
Zirkonium (G. Popa, D. Negoiu und Gh. Baiulescu; Gh. Baiulescu und L. Turcu) 372
Polarographisches Verhalten des Ammoniumions an der Quecksilbertropfkathode (C. J. Nyman, J. L. Ragle und P. F. Linde) 373
Bestimmung kleiner Phosphatmengen (R. Antoszewski und J. S. Knypl) . . 373

Seite

Direkte Schnellbestimmung von μg-Mengen Orthophosphat (R. Püschel) . . 374
Bestimmung von Mono-(Ortho-)Phosphat und Gesamtphosphat (C. H. Fiske und Y. Subbarow; D. F. Boltz und M. G. Mellon; D. P. Lundgren; L. T. Skeggs; R. H. Müller) 374
Verhalten von Pyro- und Tripolyphosphatkomplexen an der Quecksilbertropfelektrode (P. R. Subbaraman und P. S. Shetty) 374
Oscillopolarographischer Nachweis von Arsen, Antimon und Zinn (J. Doležal und K. Janáček) 375
Wismut (E. Popper, L. Popa, V. Junie und L. Roman; E. Popper, V. Junie und L. Popa; E. Popper, L. Popa, V. Junie und L. Roman; E. Popper, L. Proinov und R. Grăciuneanu; E. Popper, V. Junie, E. Popa und L. Roman) 375
Komplexometrische Mikrobestimmung von Wismut und Blei mit Xylenolorange als Indicator (S. Kotrlý und J. Vřešťál) 375
Vanadium (G. S. Deshmukh und S. V. Tatwawadi; S. Gusev, V. I. Kumov und E. V. Sokolova) 376
Trennung und Bestimmung von Niob und Tantal (S. Wakamatsu) 377
Konzentration von Schwefelsäure (F. J. Langmyhr und O. B. Skaar) 377
Fluorimetrische Methode zur quantitativen Selenbestimmung (J. H. Watkinson) 377
Quantitative Trennung des Tellurs(IV) von Uran(VI) (L. Wish; L. Wish) . . 378
Bestimmung von Chlorid und Jodid nebeneinander (A. de Sousa; H. Flaschka; H. Flaschka und F. Huditz; J. Bekh) 378
Untersuchung der Struktur des Dijodpentoxyds (C. Duval und J. Lecomte) . 378
Radiometrische Bestimmungsmethode für Jodid neben Chlorid und Bromid (M. D. Moračevskaja und B. V. Pticyn) 379
Polarographische Reduzierbarkeit des Mangankomplexes mit Äthylendiamin-di-(o-hydroxyphenylessigsäure) (R. F. Sympson und V. E. Caldwell) . . 379
Trennung eines Gemisches von kleinen Mengen Mangan, Technetium, Rhenium, Ruthenium und Molybdän für den qualitativen Nachweis (F. Jasim, R. J. Magee und C. L. Wilson) 379
Eisen (H. K. L. Gupta und N. C. Sogani; V. P. Hirsjärvi, B. Salovius und M. Uosukainen; B. Salovius, V. P. Hirsjärvi und M. Uosukainen) 380
Volumetrische Bestimmung von Eisen(II)-cyaniden in Gegenwart von anderen Cyaniden und Rhodaniden (S. Arribas Jimeno und B. Losa-Martin) . . 381
Komplexometrische Bestimmung von Eisen und Aluminium sowie Kupfer und Zink (F. Bermejo-Martínez, M. Paz Castro und R. Rey-Mendoza) . . . 382
Einfluß dritter Partner bei der spektrochemischen Lösungsanalyse in dem System Eisen, Nickel, Chrom und Titan (G. Baudin und M. Vo-Dinh) . . 382
Kobalt (S. Yokosuka und H. Morikawa; G. Nakagawa und T. Nomura; D. Salyer und T. R. Sweet; S. Kallmann; N. H. Furman; V. D. Anand; G. S. Deshmukh, V. D. Anand und A. K. Vishwanath) 382
Fällung von Nickel mit Dimethylglyoxim in Anwesenheit von Kobalt (M. V. Korotun) 384
Spektralphotometrische Bestimmung von Ruthenium (T. Hara und E. B. Sandell) 384
Coulometrische Titration von Platin (A. J. Bard; A. J. Bard und J. J. Lingane) 385

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Quantitative Bestimmung des H-, C-, O- und F-Gehaltes in organischen Verbindungen (P. R. Gray, D. H. Clarey und W. H. Beamer; P. R. Gray, D. H. Clarey und W. H. Beamer) 61
Bestimmung von Quecksilber in organischen Verbindungen (F. Martin und A. Floret; F. Martin und A. Floret) 61
Stickstoffbestimmung (J. Léger; H. Trutnovsky; S. Jacobs) 62

Seite

Modifizierte Reinigungsmethode für Stickstoff (S. Mizukami, T. Leky und K. Numoto) 63
Überprüfung der Methoden zur Bestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen (W. J. Kirsten und M. E. Carlsson) 64
Schwefelbestimmung (H. Soep und P. Demoen; W. Schöniger; H. Wagner; M. Boetius; E. E. Archer; D. C. White; A. Le Berre und J. Léger; A. Steyermark, E. A. Bass, C. C. Johnston und J. C. Dell; A. Steyermark, E. A. Bass und B. Littman; C. L. Ogg, C. O. Willits und F. J. Cooper; T. Sudo, D. Shimoe und T. Tsujii) 64
Automatische Schnellverbrennungsapparatur für die Elementaranalyse (F. Vojtěch) 385
Bestimmung von Mikromengen Bor in organischen Borverbindungen (S. K. Yasuda und R. N. Rogers; W. Schöniger; C. F. Tubbs; R. N. Rogers und S. K. Yasuda) 386
Stickstoff (G. Kainz und H. Huber; G. Kainz und H. Huber; G. Kainz und F. Kasler; G. Kainz und H. Huber; G. Kainz, H. Huber und F. Kasler) 387
Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen (R. Meier) 388
Mikroanalyse fluorhaltiger organischer Verbindungen (N. E. Gelman, M. O. Koršun und K. I. Novožilova; N. E. Gelman und M. O. Koršun; N. E. Gelman, M. O. Koršun und N. S. Ševeleva; M. O. Koršun, N. E. Gelman und K. I. Glazova) 388
Chloridbestimmung in quarternären Ammoniumsalzen (R. L. Caswell) . . . 388

2. Qualitative und quantitative Analyse

Nachweis für Olefine (J. G. Sharefkin und A. Ribner) 126
Identifizierung von organischen Schwefelverbindungen (C. J. Thompson, H. J. Coleman, C. C. Ward und H. T. Rall) 127
Schneller Nachweis von flüchtigen Mercaptangemischen (J. F. Carson, W. J. Weston und J. W. Ralls; J. W. Ralls) 127
Bestimmung der Sulfonylchloridgruppe (J. E. Baker, C. M. Payne und J. Maulding) 127
Indirekte Bestimmung von organischen Nitro-, Nitroso- und Azoverbindungen (R. S. Juvet jr., M. C. Twickler und L. C. Afremov) 128
Mikrobestimmung von 2,2-Dinitropropan (F. Shinozuka und J. T. Stock; B. F. Rider und M. G. Mellon) 128
Colorimetrische Bestimmung von Dialkylphosphiten (T. D. Smith) 129
Differentialkonduktometrische Titration von Methylchlorsilangemischen in nichtwäßrigen Lösungen (A. P. Krešков und V. A. Drozdov) 129
Bestimmung von Bor in Borhydriden und Organoborverbindungen (R. D. Strahm und M. F. Hawthorne) 129
Nachweis von Thiosemicarbazid (V. G. Belikov) 130
Spektralphotometrische Formaldehydbestimmung (U. S. Mahnot und N. C. Sogani) 130
Colorimetrische Bestimmung von α-Aminonitrilen (A. Szewczuk) 130
Farbreaktion zur Identifizierung von monomerem und polymerem Methacrylat (E. B. Mano) 131
Vollständige Abtrennung der Erucasäure von den höheren Fettsäuren (A. Z. Budzyński und Z. J. Zubrzycki; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch) 131
Bestimmung primärer organischer Chloride (A. A. Bugorkova-Zeleneckaja, E. N. Novikova und L. N. Petrova; A. A. Bugorkova-Zeleneckaja und L. N. Petrova) 132
Bestimmung des effektiven Säurechloridgehaltes von Carbonsäurechloriden (K. Burger und E. Schulek) 132
Colorimetrische Bestimmung von Hydroxylamin und Beta-Aspartylhydroxamat nebeneinander (J. Yashphe, Y. S. Halpern und N. Grossowicz) . . 133
Differential-Thermoanalyse und Thermogravimetrie einiger Salze des Guanidins und verwandter Verbindungen (M. I. Fauth) 133
Mikrobestimmung von Glykoläther verbindungen (G. Kainz) 133

Seite

Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazinderivate von hochoxydiertenCarbonylverbindungen (M. L. Wolfrom und G. P. Arsenault) 133
Polarographische Bestimmung von Methylglyoxal (J. Krupička und J. J. K. Novák; T. E. Friedmann; E. Simon und C. Neuberg) 134
Analyse von Monoglyceriden und freiem Glycerin (L. Hartman; E. Becker und L. Krull; W. D. Pohle und V. C. Mehlenbacher) 134
Bestimmung von Inulin (K. Täufel und K. J. Steinbach) 135
Bestimmung der Anthrachinonsulfonsäuren durch Überführen in Chloranthrachinon (V. V. Kozlov und A. A. Davydov) 135
Bestrebungen und Richtlinien der neuzeitlichen organischen Analysenmethoden (M. Pesez und M. Legrand) 287
Identifizierung organischer funktioneller Gruppen mittels Ionisationsspektroskopie (J. E. Lovelock und S. R. Lipsky) 287
Papierchomatographie von Olefinen (W. Huber) 288
Verwendung von Fluoren-9-carbonsäuremethylester zur Charakterisierung von Alkylhalogeniden (P. M. G. Bavin) 288
Bestimmung von primären und sekundären Alkoholen (D. P. Johnson und F. E. Critchfield) 289
Colorimetrische Bestimmung von sekundären Alkoholen durch Überführung in Ketone (F. E. Critchfield und J. A. Hutchinson; H. Böhme und O. Winkler; G. R. Lappin und L. C. Clark) 289
Spektralphotometrische Bestimmungsmethode von primären und sekundären höheren Alkoholen (Ja. E. Šmuljakovskij; Ja. E. Šmuljakovskij) . . . 290
Linalool-Bestimmung in Ölen (Analytical Methods Committee; Analytical Methods Committee; D. Holness) 290
Papierchromatographische Identifizierung und Trennung mehrwertiger Alkohole, ihrer Äther und Chlorhydrine (J. Borecký und J. Gasparič) . . . 290
Amine (R. E. Dunbar und F. J. Ferrin; R. E. Dunbar und F. J. Ferrin; M. Večeřa, B. Voláková, M. Kozáková und M. Jureček; S. Kamiya; C. Duval) 291
Bestimmung von primären Nitroparaffinen mit salpetriger Säure (A. P. Altshuller und I. R. Cohen) 293
Papierchromatographischer Nachweis und Trennung von Peroxyden (J. Cartledge und C. F. H. Tipper) 293
Bestimmung der Alkalisalze einiger organischer Säuren durch Titration in nichtwäßriger Lösung (R. Vasiliev, E. Ştişman, M. Jecu und I. Chialda) . . . 293
Papierchromatographische Trennung langkettiger Fettsäuren (R. Chayen und E. M. Linday) 294
Maßanalytische Bestimmung von Formiaten (R. M. Verma und S. Bose) . . . 294
Titrimetrische Bestimmung von Schwefelkohlenstoff (V. R. Satyanarayana Rao und A. R. Vasudeva Murthy) 294
Nachweisreagentien für Glyoxal (E. Sawicki und W. Elbert) 295
Photocolorimetrische Bestimmung von Gelatine, von Kupfer und von beiden nebeneinander auf Grund der Biuretreaktion (K. Kapitańczyk und S. Kiciak; K. Kapitańczyk und S. Kiciak; K. Kapitańczyk und S. Kiciak) 295
Empfindliches Verfahren zum Nachweis von Zuckern auf Papierchromatogrammen (J. K. Roy; S. M. Partridge) 296
Bestimmung reduzierender Zucker durch Rücktitration gegen alkalische Kupferlösung (M. Takáhashi) 297
Verwendung von Wofatit-Austauscherharzen zur Trennung von Monosen, Aminosäuren und aliphatischen Dicarbonsäuren (C. Dilov und D. Georgiev) 297
Bestimmung der Lactose auf papierchromatographischem Wege im Gemisch mit anderen Zuckern (J. Jonas) 298
Bedingungen für die gravimetrische Benzolbestimmung (K. A. Hofmann und F. Höchtlen; J. C. Maire) 298
Bestimmung der isomeren Cymole und tertiären Butyltoluole durch Infrarot-Absorptionsspektrophotometrie (Ju. Ja. Michajlenko, N. N. Lebedev und I. K. Kolčin; W. I. Kaye und M. V. Otis) 299

Seite

Nachweis für Verbindungen, die eine Cyclopentadien-CH_2-Gruppe enthalten (E. Sawicki, T. W. Stanley und J. Noe) 299
Polarographische Bestimmung des Styrols (V. Šedivec und J. Flek) 299
Polarographisches Verhalten von Arylsulfonen und Arylsulfoxiden (R. C. Bowers und H. D. Russell; P. Smith, H. G. Sprague und O. C. Elmer; H. V. Drushel und J. F. Miller) 300
Chromatographische Trennung und Identifizierung der Naphthalinsulfosäuren (J. Latinák; J. Latinák) 300
Anwendung neutraler Silbernitratlösung als Sprüh-Reagens für die papierchromatographische Analyse phenolischer Verbindungen (W. J. Burke, A. D. Potter und R. M. Parkhurst) 301
Photometrische Bestimmung geringer Mengen Phenol (F. W. Ochynski) . . . 301
Titrationskurven von substituierten Phenolen, von Naphtholen, Polyphenolen und Sulfonsäuren in Pyridin und Wasser (C. A. Streuli) 301
Bestimmung von freien o- und p-Stellungen in Methyl- und Phenylsulfonylphenolen (G. Schmidt und J. Swoboda; B. Smith) 302
Bestimmung von Phenolen, Aminen und Mercaptanen (G. H. Schenk und J. S. Fritz; J. S. Fritz und G. H. Schenk) 302
Thiocol-Isomeren (F. Adamanis und Z. Bederska-Płotkowiakowa) 303
Papierchromatographische Trennung von α- und β-Naphthol (M. R. Verma, R. Dass und P. K. Gupta) 303
Phenylschwefelsäure und Phenolsulfonsäure, Nachweis durch Hydrolyse (F. Feigl und V. Anger) 304
Test zur Identifizierung und Unterscheidung von o-, m- und p-Phenylendiamin (R. G. Frieser und P. A. Scardaville) 304
Nachweis von Diphenylamin und seinen Derivaten durch Tüpfelanalyse (F. Feigl und D. Goldstein; F. Feigl und O. Frehden) 304
Photometrische Bestimmung von Benzidin, Diphenylin, o-Benzidin, o-Tolidin und o-Dianisidin (V. Kratochvíl, M. Matrka und J. Marhold) 305
Jodometrische Bestimmung von Chloramin T (R. Jensen, S. Garrin und F. Tayeau) 305
Papierchromatographische Identifizierung von Flavon-Aglykonen durch Nachweis ihrer Alkali-Spaltprodukte (W. J. Dunlap und S. H. Wender; E. C. Albright, F. C. Larson und W. P. Deiss; H. G. Bray, V. W. Thorpe und K. White) 305
Colorimetrische Bestimmung von Indican(Indoxyl-o-sulfat) (A. M. Marko und F. B. Reynolds; C. E. Dalgliesh) 306
Nachweis für polycyclische o-Chinone (E. Sawicki und W. Elbert) 307
Trennung natürlich vorkommender p-Benzochinone (M. Barbier; R. H. Reitsema; E. Demole) 307
Colorimetrische Bestimmung von Shikimisäure (L. D. Saslaw und V. S. Waravdekar; V. S. Waravdekar und L. D. Saslaw) 307
Refraktometrische Bestimmung von α-Pyrrolidon neben γ-Butyrolacton (M. F. Šostakovskij, F. P. Sidel'kovskaja und T. Ja. Ogibina) 308
Modifiziertes Ehrlich-Reagens für Verbindungen mit Indolstruktur (M. Knowlton, F. C. Dohan und H. Sprince) 308
Nachweis von Indolen auf Papierchromatogrammen (H. Sprince) 308
Zuordnung der Carbonylabsorptionen in Pyridonen (J. L. Bellamy und P. E. Rogasch) 308
Polarographische Bestimmung von Orotsäure (F. Icha) 309

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Analyse von Gasen in Lebensmittelverpackungen (W. H. Stahl, W. A. Voelker und J. H. Sullivan) 135
Flammenphotometrische Natriumbestimmung zur Kochsalzanalyse in diätetischen Produkten (H. Suter und H. Hadorn) 136

Seite

Bestimmung der freien Fettsäuren in Fetten (I. Hornstein, J. A. Alford, L. E. Elliott und P. F. Crowe) 136
Bestimmung der wasserdispergierbaren Proteins in Sojaöl, -schrot und -mehl (T. M. Paulsen, K. E. Holt und R. E. Anderson) 136
Bestimmung der Jodzahl von Fetten und Ölen (R. B. R. Choudhury) 137
Analyse von Fetten und Ölen durch Gaschromatographie und UV-Spektrophotometrie (S. F. Herb, P. Magidman und R. W. Riemenschneider) 137
Spektralphotometrische Schnellbestimmung von Benzoessigsäure und Sorbinsäure in Margarine und Butter (J. B. Roos und A. Versnel) 137
Identifizierung von Speiseölen (H. Heller; G. Balestrini und G. B. Martinenghi) 138
Bestimmung von Lösungsmittelresten in Gewürzölen (P. H. Todd jr.) 138
Spurenbestimmung von Mangan und Zink in Getreidekörnern (S. Hasiński) 139
Bestimmung von Getreidebrandsporen in Weizen (R. M. Johnson; K. H. Norris) 140
Bestimmung geschädigter Stärkekörner in Mehl (R. M. Sandstedt und P. J. Mattern) 140
Nachweis und Bestimmung von Sojamehl in Weizenmehl (Y. Pomeranz und G. D. Miller) 140
Spektrophotometrische Bestimmung von technischem α-Naphthylessigsäuremethylester in Kartoffeln (J. Kosiński und M. Nikonorow) 140
Qualitative Trennung der Glykoalkaloide aus Kartoffeln (T. Pierzchalski) 141
Zusammenhang zwischen Anticholinesterasewirkung und dem Solaningehalt in Kartoffeln (D. C. Abbot, K. Field und E. I. Johnson; J. Hensel, Hewitt, Sheets und Scott; L. C. Baker, L. H. Lambitt und C. B. Meredith; A. A. Pokrovsky) 141
Milch (R. C. Lamb, L. D. McGilliard und J. R. Brunner; P. D. Watson; D. E. Madden und J. R. Brunner; G. K. Murthy, L. P. Jarnagin und A. S. Goldin; G. K. Murthy, L. P. Jarnagin und A. S. Goldin; A. S. Goldin; B. Kahn, D. K. Smith und C. P. Straub; G. K. Murthy, J. E. Coakley und J. E. Campbell) 142
Bestimmung von Aldehyden und Ketonen in Lebensmitteln (V. Hamann und A. Hermann) 142
Identifizierung flüchtiger Carbonylverbindungen aus Cheddarkäse (E. A. Day, R. Bassette und M. Keeney) 143
Bestimmung von Malonaldehyd in ranzigen Lebensmitteln und in Fleisch (B. G. Tarladgis, B. M. Watts, M. T. Younathan und L. Dugan jr.) . . 143
Bestimmung von Kollagen in Rindfleisch (R. Adams, D. L. Harrison und J. L. Hall; L. M. Hartley und J. L. Hall) 143
Bestimmung von Menthylsalicylat in Citronenöl (W. L. Stanley; W. L. Stanley, S. H. Vannier und B. Gentili; W. L. Stanley und S. H. Vannier) 144
Vitamine (A. W. M. Indemans und H. E. J. Rademakers; M. Hochberg, D. Melnick und B. L. Oser; W. I. M. Holman; D. G. Kaiser und W. W. Meinke, J. Davídek und E. Davídková; M. Schmall, C. W. Pifer und E. G. Wollish) 144
Bestimmung von Phosphorwasserstoffresten in begastem Getreide (F. Strache; Wayne, E. White und A. Bushey) 146
Bestimmung von Hexachlorcyclohexan-Rückständen in Lebensmitteln (R. Wood; G. A. Sergeant und R. Wood; M. S. Schechter und I. Hornstein; G. A. Sergeant) 147
Bestimmung von künstlichen Teerfarbstoffen auf Orangen (W. Przybylski, R. B. Smyth und G. G. McKeown) 147
Bestimmung von CO_2 im Wein (J. E. Beck; M. J. Pro, A. Etienne und F. Feeney) 309
Chromatographisch-titrimetrische Bestimmung von Ammoniakstickstoff in Wein (V. Dimotaki-Kourakou) 310
Nachweis von Hybridentraubensäften und -weinen (H. Tanner und H. Rentschler; H. Rentschler und H. Tanner) 310

Seite

Untersuchung der Hybridenrotweine mittels Papierchromatographie der Farbstoffe (P. Jaulmes und Ney) 311
Schnellbestimmung von Kupfer in gebrannten alkoholischen Getränken (A. Popov) 311
Betainbestimmung in Zuckerrübensaft und Pflanzenmaterial nach Entfernung störender Ionen (A. Carruthers, J. F. T. Oldfield und H. J. Teague; H. G. Walker jr. und R. Erlandsen) 312
Bestimmung der gesättigten Triglyceride in Fetten (L. R. Eshelman, E. Y. Manzo, S. J. Marcus, A. E. Decoteau und E. G. Hammond) 312
Abtrennung und Identifizierung von Alkoxyglyceriden in Fischleberölen (B. Hallgren und S. O. Larsson; E. Müller und W. Rundel) 312
Bestimmung der fettfreien Trockenmasse von Butter (Deutsche Kommission zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Milch, Milchprodukte und Molkereihilfsstoffe) 313
Bestimmung der Jodzahl von Butterfett nach der Methode von Wijs (Internationaler Milchwirtschaftsverband) 313
Bestimmung von Glucose in Hydrolysaten von Stärke und anderen Polysacchariden (M. D. Smith, M. W. Radomski und J. J. Kagan; F. M. Strong; W. J. Dann und G. H. Satterfield) 314
Stärkebestimmung auf titrimetrischem, colorimetrischem und polarimetrischem Wege (H. Hadorn und F. Doevelaar) 314
Trockenmassebestimmung in getrockneten Milchprodukten (Deutsche Kommission zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Milch, Milchprodukte und Molkereihilfsstoffe) 315
Bestimmung von L-5-Vinyl-2-thiooxazolidon in pflanzlichem Material und in Milch (M. Kreula und M. Kiesvaara) 315
Analyse von Myoglobinfraktionen an der Schnittoberfläche von Rindfleisch (R. W. Dean und C. O. Ball) 316
Polarographische Nitritbestimmung in Pökellaugen (J. H. Dhont) 316
Analyse der flüchtigen Stoffe aus Kaffee (A. Zlatkis und M. Sivetz) 316
Nachweis von Fremdfett in Kakaoerzeugnissen (H. Woidich, H. Gnauer und O. Riedl; A. E. Martin und J. Smart) 317
Nachweis von L-Ascorbinsäure (S. Bączyk) 317
Bestimmung von Spuren Siliconen in Nahrungsmitteln und biologischem Material durch Spektroskopie im sichtbaren und infraroten Licht (H. J. Horner, J. E. Weiler und N. S. Angelotti) 317
Photofluorimetrische Bestimmung von Äthoxychin in Nahrungs- und Futtermitteln (R. S. Gordon) 318

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Borbestimmung in pflanzlichem Material (J. T. Hatcher) 148
Nitratbestimmung in Pflanzensubstanzen mit 1,2,4-Xylenol (R. Balks und I. Reekers; R. Balks und I. Reekers; C. L. Harberts und G. Thijsen) 148
Bestimmung von Phosphor-32 in lebenden Pflanzen (M. H. Miller und C. H. E. Werkhofen; W. G. Duncan und A. J. Ohlrogge) 148
Glucoseoxydase-Methode zur Zuckerbestimmung in Pflanzen (E. F. Potter, J. R. Wilson und K. T. Williams) 149
Bestimmung der Summe von Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen in den regenerierten Huminsäuren (L. Czerski und L. Czuchajowski; R. C. Smith und H. C. Howard; I. Ubaldini und G. Siniramed; C. R. Kinney und P. M. Kerschner; K. J. Syskov und T. A. Kucharenko) 149
Strukturanalyse von Schmierölen (R. W. King, M. A. Kust und S. S. Kurtz jr.) 150
Direkte Bestimmung von Spuren Gesamtsauerstoff in Erdölfraktionen (I. J. Oita; M. Schütze; I. J. Oita und H. S. Conway; I. J. Oita). Mit 1 Textabbildung 150
Bestimmung von Schwefel in Petroleumprodukten (E. C. Schluter jr., E. P. Parry und G. Matsuyama; J. K. Fogo und M. Popowsky). Mit 1 Textabbildung 151

Seite

Bestimmung von Oxydationsprodukten von Kohlenwasserstoffen (W. H. Clingman jr. und H. H. Hammen; G. A. Ropp; C. Rosenblum; C. N. Sechrist und H. H. Hammen) 152
Bestimmung des Gehaltes an aromatischen Kohlenwasserstoffen in Benzin (W. Bogdańska) 152
Bestimmung von geringen Mengen Kohlenwasserstoffen in hochreinem Toluol und Benzol (F. A. Fabrizio, R. W. King, C. C. Cerato und J. W. Loveland; J. S. C. Wood, C. C. Martin und M. R. Lipkin) 153
Bestimmung von Sulfonat- und anderem Schwefel in Sulfitablaugen (F. R. Foley und L. H. Johnson) 153
Polarographische Kupferbestimmung in Porzellanerden (A. S. Ghag, A. G. Desai, K. V. Modak und M. B. Kabadi) 153
Nachweis von Beschleunigern und Antioxydantien in Kautschukansätzen (A. Popoff und V. Gădeva) 154
Analyse von Azobutyronitril (Z. Łada) 154
Bestimmung des löslichen Eisens in mit Titandioxyd nichtglänzend gemachten Acrylfasern (M. E. Gibson jr., D. A. Hoes, J. T. Chesnutt und R. H. Heidner; R. L. Maute, M. L. Owens jr. und J. L. Slate) 154
IR-Spektroskopische Identifizierung von organischen Lacken und Überzügen (H. Dannenberg, J. W. Forbes und A. C. Jones) 155
Isomerenbestimmung im technischen Trikresylphosphat (M. N. Obotova; J. Franc) 155
Bestimmung von verdaulichen Kohlenhydraten in Geflügelfutter (W. Bolton) 156
Flammenphotometrische Calciumbestimmung in Viehfutter (M. Heckman; G. Gettkandt) 156
Untersuchung von technischem Bis-(β-chloräthyl)-formaldehydacetal (K. Hetnarska und S. Piotrowski) 156
Reinheitsprüfung von Insektenvertilgungsmitteln (T. Oba) 157
Bestimmung von elementarem Schwefel in Pesticiden (H. Beckman und J. F. Fudge) 157
IR-Spektrophotometrische Bestimmung von DDT in Bestäubungsmitteln (A. B. Heagy) 158
Analyse von technischer 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (S. Pertascu, E. Grou und G. Ballif; S. W. Stroud) 158
Bestimmung von Äthyl-N,N-di-n-propylthiocarbaminat in Früchten und Boden (G. H. Batchelder und G. G. Patchett; W. H. Gutenmann und D. J. Lisk) 158
Chromatographische Analyse von Küpenfarbstoff-Gemischen (K. Janicka und F. Kacprzak) 159
Methoden der Waschmittelprüfung (G. Weder) 159
Konduktometrische Bestimmung von oberflächenaktiven Stoffen (H. Niewiadomski, W. Zwierzykowski und M. Płoszynski) 160
Spektralanalytische Bestimmung von Spuren anorganischer Beimengungen in organischen Verbindungen (Š. I. Pejzulaev, L. K. Popova und R. L. Sljusareva, Š. I. Pejzulaev und A. G. Karabaš) 160
Polarographische Bestimmung der Glyoxylsäure in Lösungen ihrer industriellen Herstellung (V. D. Bezuglij, V. N. Dmitrieva, T. S. Tarasjuk, V. P. Poljakov und N. A. Izmailov) 160
Die Anwendung der mathematischen Statistik im chemischen Industrie-Laboratorium (I. Pines) 201
Atmosphärische Luft (R. J. Powell, P. J. Phennah und J. E. Still; J. Cholak und D. M. Hubbard; C. Feldman; D. Fromm und A. v. Oër; R. H. A. Crawley; D. P. Dressler, G. J. Mastio und F. F. Allbritten; E. E. Hughes und S. G. Lias; E. V. Gernet und A. A. Russkich) 201
Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Mercaptanen in Gasen (F. Oehme) 203
Wasseruntersuchung (R. W. C. Broadbank, S. Dhabanandana und R. D. Harding; G. N. Trusov und N. A. Aladžalova; H. V. Weiss und M. G. Lai; D. N. Sunderman und W. W. Meinke; I. U. Nebel; R. Strohecker und H. Riffart; O. Högl und H. Sulser; H. Fischer und G. Leopoldi; A. L. Hensley und J. E. Barney II; K. F. Meleščenko) 203

Seite

Gerät zur Schnellbestimmung von Gasen in Metallen (S. YANAGISAWA und M. SEKI; S. YANAGISAWA, M. SEKI, Y. HASHIMOTO und S. NAKAMURA). . . 206
Bestimmung von Restgasen aus Metallfilmen (H. GENTSCH; J. ALPERT). . . . 206
Sauerstoff (R. DURAND und F. NOUYRIGAT; M. CODELL und G. NORWITZ; H. J. DE BRUIN; J. C. WHITE, W. J. ROSS und R. ROWAN; W. A. FORD und G. R. WILKINSON; J. ARTAUD und C. BERTHELOT; V. A. FASSEL und R. W. TABELING; V. A. FASSEL und W. A. GORDON; V. A. FASSEL, W. A. GORDON, R. J. JASINSKI und F. MONTE EVANS) 207
Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in aufgeladenen metallokeramischen Nickelelektroden (I. S. MUSTAFIN und N. S. FRUMINA). 208
Bestimmung sehr geringer Mengen Zink in Kupfer (M. SPÁLENKA) 208
Photometrische Bestimmung von Gold in metallischem Kupfer (S. HIRANO, A. MIZUIKE und Y. IIDA) 209
Beryllium, Berylliumoxyd (J. O. HIBBITS, W. F. DAVIS und M. R. MENKE; J. O. HIBBITS, W. F. DAVIS und M. R. MENKE; A. R. GAHLER; J. O. HIBBITS, W. F. DAVIS und M. R. MENKE) 209
Bestimmung von etwa 40 Elementen in durch Zonenschmelze gereinigtem Aluminium (G. CHAUDRON). 211
Abtrennung von Aluminium aus Plutonium-Aluminium-Legierungen (F. J. MINER, R. P. DEGRAZIO, C. R. FORREY jr. und T. C. JONES; H. FLASCHKA, A. J. BARNARD jr. und W. C. BROAD). 211
Bestimmung von Zirkonium in Uranlegierungen, die Spaltelemente enthalten (R. P. LARSEN, L. E. ROSS und G. KESSER; R. P. LARSEN). 212
Aktivierungsanalytische Bestimmung von Cu, Ga und Sb in Reinsilicium (H. AMANO; H. AMANO). 212
Spektralphotometrische Bestimmung von Spurengehalten an Wolfram, Molybdän und Vanadium in Metallen nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln (H. AMANO; H. AMANO). 213
Photometrische Bestimmung von Eisen in Lagermetall auf Zinnbasis (N. TAJIMA und M. KUROBE) 214
Maßanalytische Schnellbestimmung von Zinn in Blei-Zinn-Lötmetall (H. NECHAMKIN) 214
Fällung von Bleisulfat aus homogener Lösung (F. BURRIEL-MARTÍ und M. T. GÁRATE) 214
Photometrische Bestimmung von Zirkonium in Titan und Titanlegierungen mit Brenzcatechinviolett (JU. A. ČERNICHOV, B. M. DOBKINA und E. I. PETROVA; JU. A. ČERNICHOV, V. F. LUKJANOV und E. M. KNJAZEVA) . . . 215
Schnellmethode zur Bestimmung von Hafnium in Zirkonium (V. A. KORNEEV) 215
Amperometrische Wismutbestimmung mit ÄDTA in leichtschmelzenden Legierungen (JU. I. USATENKO und M. A. VITKINA; JU. I. USATENKO und M. A. VITKINA) 215
Analyse von Legierungen auf Bi-Sb-Te-Se-Basis (J. F. REED). 215
Aluminiumbestimmung in Tellur (N. P. STREL'NIKOVA und V. N. PAVLOVA) 216
Spektralphotometrische Bestimmung von Kupfer, Zink, Kobalt und Eisen in hochreinem Chrom (T. YANAGIHARA, N. MATANO und A. KAWASE) . . . 216
Messung dünner Chrom-, Zinn- und Kupfer-Oberflächenschichten auf anderen Metallen (G. B. COOK, C. E. MELLISH und J. A. PAYNE) 217
Bestimmung von Kobaltspuren in hochreinem Nickelmetall (C. L. LUKE; C. L. LUKE). 217
Bestimmung von Cadmiumbeimengungen in Nickel und Kobalt durch Ionenaustausch (V. N. PAVLOVA und N. P. STREL'NIKOVA) 218
Eisen, Stahl (H. HUGHES und L. GWILLIAM; K. ABRESCH, W. DOBNER und H. LEMM; M. MASHIMA; M. IHIDA; K. MUKAEWAKI; K. MUKAEWAKI; P. TYOU und L. HUMBLET; F. L. CHAN und R. W. MOSHIER; G. GOLDSTEIN, D. L. MANNING und O. MENIS; G. LELIAERT, J. HOSTE und Z. EECKHAUT; D. MONNIER, W. HAERDI und J. VOGEL). Mit 1 Textabbildung 218
Ermittlung der für die Reaktorberechnung wichtigen ^{233}U-Bildungsrate in Thorium-Kernbrennstoffen (J. J. MCCORMACK, F. H. CRIPPS und W. A. WIBLIN) 223

Seite

Spektrochemische Bestimmung der in geringer Konzentration in Silicaten vorkommenden Elemente (H. Hamaguchi, R. Kuroda und R. Negishi) 224
Trennung von Silber in Erzen oder Legierungen von Kobalt oder Nickel (R. P. Bhatnagar und R. P. Shukla) 224
Bestimmung von Silber und Thallium in Gesteinen (D. F. C. Morris und R. A. Killick) 225
Bestimmung von Calcium und Magnesium in Hüttenkalk (R. Balks und I. Reekers) 225
Bestimmung von Eisen in metallischen Proben, Kalkstein, Schlacke und Dolomit (H. Gotô und E. Sudo) 225
Abtrennung von Seltenen Erden aus Mineralien (F. V. Zaikovskij und V. S. Bašmakova; F. V. Zaikovskij und L. I. Gerchardt) 226
Photometrische Thoriumbestimmung im Monazitsand mit Arsenazo II (V. I. Kuznecov und S. B. Savvin; V. I. Kuznecov) 226
Papierchromatographische Bestimmung von Uran in Mineralien und Erzen (T. Palágyi) 227
Abtrennung von Molybdän bei der Analyse von Phosphatmineralien (A. H. Volborth) 227
Sulfid-Schwefelbestimmung in Mineralien (A. R. V. Murthy, V. A. Narayan und M. R. A. Rao; A. R. V. Murthy und K. Sharada) 228
Spektralanalytische Untersuchungen an Wolframerzen (K. Rossmanith und Z. G. Hanna; K. Rossmanith und Z. G. Hanna) 228
Überblick über die bewährten analytischen Methoden zur Isolierung und Bestimmung von Platin, Iridium, Rhodium, Ruthenium, Palladium, Gold und Silber in Erzkonzentraten (H. Zachariasen und F. E. Beamish; G. Tertipis und F. E. Beamish) 228
Colorimetrische Bestimmung von Zink und Cadmium in synthetischen Anhydritproben (W. L. Medlin) 228
Flammenphotometrische Bestimmung von Magnesium, Calcium, Natrium und Kalium in Böden (P. F. Pratt und G. R. Bradford) 229
Radiometrische Kaliumbestimmung in NPK-Düngern (K. Martínek und J. Gottfried; S. Havelka und M. Rakovič) 229
Bestimmung von V_2O_2 und V_4O_5 nebeneinander in Kontaktkatalysatoren auf Kieselgurgrundlage (K. Brotánková-Zvolská) 230
Platinbestimmung in Crack-Katalysatoren (I. Maziekien, L. Ermanis und T. J. Walsh) 230
Sauerstoffbestimmung in Yttriumfluorid durch ein Vakuumdestillationsverfahren (V. M. Horrigan, V. A. Fassel und J. W. Goetzinger) 230
Untersuchungen zur selbstregistrierenden spektrochemischen Bestimmung von Fluor in Aluminiumoxid (P. E. Lemieux und R. H. Black) 231
Bestimmung von Kobalt in gesinterten Carbiden (E. Lassner und R. Scharf; H. Flaschka und H. Abdine) 231
Röntgenspektrometrische Fluorescenzanalyse von Kupfer in Schlacken und Erzen (T. J. Cullen) 232
Bestimmung von Aluminium in eisenmetallurgischen Schlacken (P. H. Scholes und D. V. Smith; P. H. Scholes und D. V. Smith) 232
Untersuchungen über die Genauigkeit der Spektralanalyse von Martin-Schlacken (K. I. Ionova) 233
Polarographische Bestimmung von Blei in Antimonkonzentraten, im Rohmaterial und in metallischem Antimon (M. Veselá) 233
Maßanalytische Bestimmung des Zirkoniums in Rotschlamm (A. Schneer; A. Schneer und H. Hartmann) 234
Bestimmung von Antimon in den Sulfidabfallaugen der hydrometallurgischen Behandlung von Kupfer-Antimon-Konzentraten (M. Spálenka) 234
Bestimmung von Germanium in Rohstoffen, Zwischen- und Endprodukten der Zinkerzaufarbeitung (Z. Gregorowicz; H. J. Cluley) 235
Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium und Kalium in Gläsern (F. Hegemann und O. Osterried) 235

Seite

Flammenphotometrische Messung der Lösungsgeschwindigkeiten von Natrium und Kalium aus verschiedenen Gläsern (B. Lengyel, S. Dobos und F. Till) 236
Spektralanalytische Bestimmung der Chloride des Kaliums, Calciums und Natriums in Flußmittelsalzen (N. L. Fiškova und L. N. Komlev; N. L. Fiškova und M. M. Rysina) 236
Spektrographische Analyse von Säuren höchster Reinheit (J. H. Oldfield und E. P. Bridge) 236
Bestimmung von Gallium und Indium in glycerinhaltigen galvanischen Bädern (E. P. Cocozza; E. B. Sandell; H. Flaschka und H. Abdine) 237
Röntgenfluorescenzspektrometrische Bleibestimmung in metallischen Spielzeugfarben (K. Momoki, H. Matuoka, T. Inoue und E. Ishikawa) 237
Volumetrische Messung des Wasserstoffgehaltes in Silanen (H. H. Anderson) 237
Spektralphotometrische Spurenbestimmung von Cadmium in Uran (K. Saitō, D. Ishi und T. Takeuchi) 389
Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln (H. Munk und H. Lösing) . 389
Bestimmung von Arsen in präpariertem Holz (W. J. Wilson; E. Schulek und P. von Villecz) 390
Bestimmung von metallischem Lithium neben Li^+-Ionen in Mineralöldispersionen (M. Berkenblit und A. Reisman) 390
Bestimmung von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Petroleumwachsen (L. B. Nelson und D. J. Stormont; D. Hoffmann und E. L. Wynder; T. Wieland und W. Kracht; D. C. Tarbell, E. G. Brooker, A. Vanterpool, W. Conway, C. J. Claus und T. J. Hall) 390
Bestimmung des mit Wasser extrahierbaren Natriums in flüssigen Kohlenwasserstoffen (H. K. Nelson und M. D. Grimes) 391
Analyse von Leichtkohlenwasserstoffen (J. A. Barnard und H. W. D. Hughes; C. R. Primavesi) 391
Halbmikroverfahren zur chromatographischen Untersuchung von Schmierölen (H. Spira) 391
Colorimetrische Bestimmung von Spuren Säure in Terephthalsäuredimethylester (A. L. Hensley) 392
Analysenschema zur Isolierung und Bestimmung von oberflächenaktiven Substanzen in Gemischen mit anderen Stoffen (L. E. Weeks und J. T. Lewis) 392
Bestimmung von nichtionischen Detergentien in Ölen und Wollextrakten (B. C. Hobson und R. S. Hartley; J. Oliver und C. Preston) 393
Bestimmung von Natriumchlorid in neutralen Waschmitteln und Molkereiprodukten (N. Oda und S. Sawabe) 393
Abtrennung von Dinatrium-äthylen-bis-dithiocarbaminat (G. D. Thorn und R. A. Ludwig; I. W. Grote) 393
Bestimmung von O,O-Dimethyl-S-(N-methylcarbamoyl)-phosphorthiothionat in technischem Rogor und seinen Zubereitungen (L. F. Dupée, K. Gardner und P. Newton) 393
Papierchromatographische Trennung und Nachweis einiger Antioxydantien (B. R. Roy, S. N. Mitra und P. N. Sen Gupta) 394
Bestimmung phenolischer Antioxydantien (C. H. Hilton) 394
Bestimmung von Hexachlor-endomethylentetrahydrophthalsäure in schwerbrennbaren Anstrichmitteln (G. G. Esposito und M. H. Swann) 395
Analyse von Explosivstoffen mit Hilfe der IR-Spektroskopie (F. Pristera, M. Halik, A. Castelli und W. Fredericks) 395
Atmosphärische Luft (H. Weisz; P. W. West, H. Weisz, G. C. Gaeke jr. und G. Lyles; H. Weisz; D. Blanc, J. Fontan und G. Vedrenne; E. G. Kačmar) 430
Wasser (H. Tsubota und Y. Kitano; H. Tsubota und Y. Kitano) 431
Photometrische Bestimmung des Titans in Hochtemperaturlegierungen (N. M. Silverstone und B. B. Bach; A. Jewsbury und G. H. Osborn) 432
Bestimmung kleiner Beimengungen von Wismut und Blei in Kupfer und Messing (R. Socolovschi) 433
Bestimmung von Zink in Cu-, Al- und Zr-Legierungen (J. A. F. Gidley und J. T. Jones; R. Lockyer und G. E. Hames) 433

Seite

Gleichzeitige spektrophotometrische Bestimmung von Mikrogrammengen Aluminium und Eisen in hochgereinigtem Magnesium (K. Motojima, H. Hashitani und K. Katsuyama) 434
Bestimmung von Wasserstoff in Uran und Zirkonium (L. Champeix, G. Coblence und R. Darras) 434
Bestimmung von Zirkonium in Uran-Fissiumlegierungen (H. B. Evans, A. M. Hrobar und J. H. Patterson) 434
Abtrennung des Rhodiums von Uran, Molybdän, Ruthenium, Palladium und Zirkonium aus Lösungen von Uran-Brennstofflegierungen (J. O. Karttunen und H. B. Evans) 435
Elektrolytische Kupferbestimmung in Bleilegierungen (B. Alfonsi) 436
Bestimmung von Sauerstoff in Tian (K. Shimasaki, S. Shindo und K. Hosoda; K. Shimasaki, S. Shindo und K. Hosoda) 437
Polarographische Bestimmung von Bleispuren in Zirkonium (D. F. Wood und H. A. Nicholls; R. C. Rooney) 438
Polarographische Bestimmung von Chrom, Nickel und Zinn in Zirkonium und seinen Legierungen (V. T. Athavale, R. G. Dhaneswar und M. M. Mehta; W. E. Allsopp und V. R. Damerell) 438
Polarographische Bestimmungsmethode für Zinn und Blei in Zirkonium und Zirkoniumlegierungen (R. T. Clark) 438
Spektrographische Analyse der Verunreinigungen in hochreinem Nickel (R. L. Rupp, G. L. Klecak und G. H. Morrison; G. H. Morrison, R. L. Rupp und G. L. Klecak; L. F. Lowe, H. D. Thompson und J. P. Cali) . . . 439
Eisen, Stahl (C. C. Carson; J. Marot; B. A. Šmelev; C. Mahr und K. H. Waffenschmidt; R. Boulin, J. Coulombeau und E. Jaudon; M. P. E. Berthelot; B. Lubochinsky und J. P. Zalta; P. Torterat, L. Bäcker und E. Herzog; P. Klinger und W. Koch; W. Koch und H. Sundermann; D. G. Davis und J. Ganchoff; C. N. Reilley, G. W. Everett und R. H. Johns; S. Maekawa, Y. Yoneyama und E. Fujimori). Mit 1 Textabbildung 440
Bestimmung von Kupfer, Zink und Kobalt in Kupfer-Zink- und Kupfer-Kobalterzen (A. Hans) 444
Bestimmung der Phosphorsäure in natürlichen Eisenphosphaten (P. Povondra und D. Roubalová) 445
Bestimmung kleiner Tantal- und Wolframgehalte in Gesteinen und Meteoriten (D. H. F. Atkins und A. A. Smales) 445
Bestimmung des Tantals in Gesteinen durch Neutronenaktivierungsanalyse (D. F. C. Morris und R. A. Killick; D. F. C. Morris und A. Olya; D. H. F. Atkins und A. A. Smales) 446
Qualitativer spektrochemischer Nachweis der Edelmetalle und Rhenium in Silicatgesteinen (R. R. Brooks und L. H. Ahrens) 447
Mikroanalyse von Silicaten (W. Geilmann und G. Tölg) 447
Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium und Kalium in Gläsern (F. Hegemann und O. Osterried; F. Hegemann und O. Osterried) . . 448
Analyse optischer Gläser (S. Tsuchihashi, H. Tsubota und S. Kawase) . . 448
Komplexometrische Calciumbestimmung in dem Reduktionsbad zur elektrolytischen Aluminiumgewinnung (A. D. Behel und J. Pendley; K. L. Cheng; G. P. Hildebrand und C. N. Reilley) 449
Ermittlung des ^{226}Ra-Gehaltes in Produkten der Uranaufbereitung (H. G. Petrow, O. A. Nietzel und M. A. De Sesa) 450
Bestimmung geringster Mengen Kupfer, Blei und Cadmium in Uransalz (W. Kemula, E. Rakowska und Z. Kublik) 450
Chloridbestimmung in Uranylsulfatlösungen (R. G. Ball, D. L. Manning und und O. Menis) 451
Quantitative Analyse von Radionuklidgemischen (A. L. Boni; E. L. Geiger) . 451
Auftrennung von Gemischen langlebiger Spaltprodukte (T. Kiba, S. Ohashi und T. Maeda) 453
Bestimmung von Cer-144 in Uran-Spaltprodukten (J. J. McCown und R. P. Larsen; D. F. Peppord, G. W. Mason und S. W. Moline) 453

Seite

Bestimmung des Gehaltes an Titan in n-Butyltitanat (Ja. I. Čulkov) 453
Bestimmung kleiner Selengehalte in elementarem Schwefel und schwefelhaltigen Salzen (M. Okada) 454
Thoriumbestimmung in fluoridhaltigen Salzgemischen (R. F. Apple und J. C. White) 454
Abtrennung von Fluoriden aus Katalysatormassen (D. C. Hoel, D. T. Fanale und R. O. Clark; S. Megregian) 455
Polarographische Bestimmung von Phosphat in Düngemitteln und Phosphorbronze (T. Dono, G. Nakagawa, T. Nomura und M. Aoki) 455
Pentosanbestimmung in Böden (N. C. Mehta und H. Deuel; H. Deuel und P. Durbach; A. Johansson) 455

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Titration pharmazeutischer Präparate in nichtwäßriger Lösung (L. Y. Johnson und T. E. Byers) 66
Analytische Untersuchung von 1-Piperidino-2-methyl-3-p-tolylpropanon (I. Gyenes; L. D. Metcalfe und A. A. Schmitz; I. Gyenes) 66
Colorimetrische Bestimmung der Lysergsäure-Derivate im Mutterkorn (H. Speichert; M. Bekesy; W. Debska und H. Speichert; A. Silber und T. Schulze; W. Rumpel; R. Fischer und M. Hecht) 67
Bestimmung von Adrenalin in Gegenwart von Abbauprodukten (T. Higuchi, T. D. Sokoloski und L. C. Schroeter) 67
Spektrophotometrische Bestimmung von Äthinyloestradiol und Methyltestosteron in pharmazeutischen Präparaten (S. Klein, A. E. James und M. M. Tuckerman) 67
Bestimmung von Zink in Insulinpräparaten (L. Molle und G. Patriarche) . 456
Nachweis von Schwefel in Thioäther- und Thioketongruppen (V. G. Belikov) 456
Gehaltsbestimmung von Kobalt(II)-chlorid (C. G. van Arkel) 457
Vergleich einiger Methoden zur Stärkebestimmung in Verbandstoffen (A. Šimková und A. Haller; N. Schoorl) 457
Unterscheidung ätherischer Öle von Fenchel, süßem Fenchel, Anis und Sternanis (M. Fujita und M. Nagasawa) 457
Trennung von Citronenöl in zwei Fraktionen (R. A. Bernhard; J. R. Clark und R. A. Bernhard) 458
Gaschromatographische Untersuchung von Thymianöl (C. Runti und G. Bruni) 458
Bestimmung von Restmengen an 2-Naphthylamin in Yellow AB und Yellow OB (W. D. Conway und E. J. Lethco; A. C. Bratton und E. K. Marshall) . 458
Bestimmung von Hexachlorophen neben Methylsalicylat in Zahnpasten (H. I. Achmeteli) 459
Alkaloide (C. Stainier, C. L. Lapière und B. Rouby; S. Rolland-Leclercq; R. Bontemps; M. I. Gorjaev, R. N. Sazonova, S. A. Moškevič und I. M. Šabanov; M. I. Gorjaev, S. A. Moškevič, R. N. Sazonova und I. M. Šabanov; T. Woodward; T. Yoshino und M. Sugihara; A. Roux und J. Roux-Matignon; A. Roux; R. Paris und G. Faugeras; M. Šaršúnová, J. Tölgyessy und J. Majer; J. Majer, M. Šaršúnová und J. Tölgyessy) 459
Glykoalkaloide (H. Sander, M. Alkemeyer und R. Hänsel) 462

4. Analyse von biologischem Material

Mikrobestimmung von Quecksilber in biologischem Material tierischen Ursprungs (R. Truhaut und C. Boudène). Mit 2 Textabbildungen 68
Bestimmung von Blei in Rinderblut und -leber (P. B. Hammond, H. N. Wright und M. H. Roepke) 70
Vorbehandlung des Blutes vor der Ammoniakanalyse (A. C. Merchant, R. Goldberger und H. G. Barker) 71
Ultramikrobestimmung von Stickstoff in biologischem Material (T. Wilczok) . 71
Photometrische Bestimmung von Sulfat im Blutserum sowie im Urin (I. P. T. Häkkinen und L. M. Häkkinen; R. J. Bertolacini und J. E. Barney; T. P. T. Häkkinen) 72

Seite

Nachweis biologisch aktiver Aldehyde auf Papierchromatogrammen (A. Winterstein und B. Hegedüs) 72
Isolierung höherer Fettaldehyde (H. P. Kaufmann und H. Kirschnek; H. P. Kaufmann und H. Kirschnek) 73
Aminosäuren (L. B. Clapp und C. Hansch; W. Klinger; B. N. La Du und P. J. Michael; R. D. Strickland, P. A. Mack und W. A. Childs) 73
Photometrische Eiweißbestimmung mit Indicatorfarbstoffen (P. G. Scheurlen) 75
Mikrobestimmung von Proteinen (H. Mattenheimer; H. Nielsen) 75
Serumproteinbestimmungen mit dem Abbe-Refraktometer (V. Schmidt) . . 75
Papierelektrophoretische Trennung und Bestimmung von Proteinen und Glucoproteiden im Blutserum (R. A. Ioffe; A. E. Gruvič; E. Benhamou, J. Pugliese und J. Chiche) 76
Blutzuckerbestimmung (T. Momose und Y. Ohkura) 76
Zusammenstellung von über 200 aromatischen Komponenten, die im menschlichen Urin chromatographisch nachgewiesen wurden (D. M. Smith, R. M. Paul, E. G. McGeer und P. L. McGeer) 77
Farbnachweis für Phenothiazinderivate im menschlichen Urin (I. S. Forest und F. M. Forest) 77
Bestimmung des Tranquilizers „Diquel" in tierischen Geweben durch Farbreaktion mit Schwefelsäure (R. Adjarian; T. Berti und L. Cima; P. Dubost und S. Pascal) 77
Bestimmung von Vitamin A im Serum (F. Fegeler und E. Quinkert; A.-E. Sobel und H. Werbin; S. Bisaz) 77
Papierchromatographie der Steroide und Triterpenoide, speziell der Sterine (I. Nishioka; I. Nishioka) 78
Papierchromatographie der Sterine (G. de Zotti, P. Capella und C. Jacini) . 78
Papierchromatographischer Nachweis von Ascorbinsäure und ihren Metaboliten im menschlichen Harn (A. Smoczewiczowa und H. Grochmalicka; B. Tegethoff) 78
Nachweis für Pantothensäure in biologischen Flüssigkeiten (H. Baker, O. Frank, I. Pasher, A. Dinnerstein und H. Sobotka; H. Baker, V. Herbert, O. Frank, S. H. Hutner, L. R. Wassermann und H. Sobotka; S. H. Hutner, A. Cury und H. Baker) 79
Agar-Papierelektrophorese von Hämoglobin A und F (F. Rappaport und M. Rabinovitz; F. Rappaport und M. Rabinovitz) 79
Chromatographischer Nachweis von Kynurenin und Xanthurensäure im Harn (M. Kaláb; C. E. Dalgliesh; Ž. Procházka) 80
Photometrische Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid, dessen Derivaten und Stoffwechselprodukten in biologischem Material (W. Nielsch und L. Giefer) 80
Untersuchung kleiner Mengen von schwach aktiven Stoffwechselprodukten (W. F. Bousquet und J. E. Christian; R. J. Herberg) 238
Radiochemische Analyse der Leber von Fischen (K. Nagasawa, Y. Kasida und Y. Kido) 238
Radiochemische Bestimmung des ^{137}Cs-Gehaltes in menschlichen Geweben und Organen sowie in Nahrungsmitteln, radioaktivem fallout und ähnlichem Probematerial (N. Yamagata und T. Yamagata) 238
Flammenphotometrische Calciumbestimmung in heparinisiertem Blutplasma oder in phosphathaltigen Eiweißlösungen (H. Glasmacher) 239
Spektrographische Bestimmung des Gesamtstrontiums in Knochen, Milch und Pflanzen (R. V. Jury, M. S. W. Webb und R. J. Webb; R. H. Hodges, N. S. MacDonald, R. Nusbaum, R. Stearns, F. Ezmirlian, P. Spain und C. MacArthur) 239
Polarographische Bestimmung des Thalliums in biologischem Material (S. Petri und T. Lipiec) 240
Bestimmung der CO_2-Spannung im Blut (D. Mendel; D. Mendel; A. Kahn; P. Astrup) 240
Komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium im Serum mit photometrischer Endpunktsindikation (M. Kortüm) 395

Seite

Argentometrische Mikrobestimmung von Chlorid im Magensaft (F. P. Gorbenko und T. A. Boroda) 396
Erfahrungen mit der Jodbestimmung im Blutserum nach H. Spitzy, M. Reese und H. Skurbe (N. Honetz und R. Kotzaurek) 396
Bestimmung der Ketokörper im Blut (R. L. Reid; J. A. Behre und S. R. Benedict; A. Eden und H. H. Green; M. Somogyi; H. A. Krebs und L. V. Eggleston). Mit 1 Textabbildung 396
Gaschromatographische Bestimmung von Fettsäuren aus biologischem Material als Methylester (N. W. R. Daniels und J. W. Richmond) 397
Aminosäuren (D. F. Evered; M. S. Dunn und E. A. Murphy; F. Hutterer und E. J. Singer) 398
Mikromethode zur Bestimmung von Amidstickstoff in Proteinen (J. H. Bradbury; H. Fraenkel-Conrat, J. I. Harris und A. L. Levy) 398
Bestimmung von Zucker in Blut und Urin mit 3,6-Dinitrophthalsäure (T. Momose, A. Inaba, Y. Mukai und M. Watanabe) 399
Neue enzymatische Methoden zur quantitativen Bestimmung von Myo-Inosit (E. L. Kean und F. C. Charalampous; F. C. Charalampous und C. Lyras; W. Mejbaum) 399
Farbreaktionen der Steroide (H. Wachsmuth und L. van Koeckhoven) . . . 400
Bestimmung der reversibel oxydierbaren Formen von Thiamin in tierischem Gewebe (G. E. Bonvicino und D. J. Hennessy; D. J. Hennessy) 400
Bestimmung von Kupfer in Menschenserum mit Rubeanwasserstoffsäure (D. S. McCann, P. Burcar und A. J. Boyle) 463
Bestimmung von freiem Magnesium in Körperflüssigkeiten mit Eriochromschwarz T (M. Walser; G. Schwarzenbach; T. Y. Toribara, A. R. Terepka und P. A. Dewey) 463
Schnelle mercurimetrische Chloridbestimmung in Serum und Harn (E. Dannenberg) 464

5. Toxikologische Analyse

Dünnschichtchromatographie in der Toxikologie (G. Machata; E. Stahl) . . 319
Isolierung von Barbituraten aus biologischem Material für forensische Zwecke und deren Identifizierung (G. B. Carson und C. S. Smith) 319
Erkennung unbekannter Aminoverbindungen beim toxikologischen Arbeiten (R. C. Gupta) 320
Papierchromatographischer Nachweis von Monoacetylmorphin und Acetylcodein (G. R. Nakamura) 320

Berichtigung (J. Błaszkowicz, K. Roczniakova, St. Wańtuch und M. Bukała) 320

Namen- und Sachverzeichnis 465

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität und Analytisches Laboratorium der Metallgesellschaft AG, Frankfurt (Main)

Die Anwendung von Strontium als innerer Standard und Normalisator zur flammenspektrometrischen Bestimmung von Calcium in Gegenwart von verschiedenen Störpartnern

Von
J. Fischer und R. Kropp*

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 5. August 1960)

A. Die Bedeutung und die Schwierigkeiten der flammenspektrometrischen Calciumbestimmung

Bei den Schwierigkeiten der chemischen Calciumbestimmung in Gegenwart von Magnesium ist ihre flammenspektrometrische Ausführung — die schnell und vom Magnesium ungestört verläuft — auch bei Gehalten über 10% von besonderem Interesse.

Bekanntlich ist die Ca-Emission sehr anfällig gegen Störungen durch fremde Kationen und Anionen[1–4,7–16], was besondere Analysenverfahren zur Ausschaltung oder Umgehung der Störungen erfordert.

Die Verwendung von Eichlösungen der gleichen Zusammensetzung wie die Analysenlösungen ist ebenso wie die Abtrennung aller Störpartner wegen des unter Umständen erheblichen Mehraufwands an Arbeit und Zeit vielfach für die Praxis wenig geeignet. Wenn trotzdem in Sonderfällen die beiden Verfahren einzeln oder in Kombination mit Vorteil angewandt werden, so bleibt doch eine möglichst universell anwendbare Methode die zweckmäßigere Lösung. Sie ist uns in der Fortentwicklung älterer Arbeiten[5,6] durch die Verwendung von Strontium als Normalisator und innerer Standard gelungen.

B. Untersuchungen zur flammenspektrometrischen Ca-Bestimmung und Entwicklung einer neuen Methode

Die Versuche wurden mit einem Spektralphotometer Beckman DU (Zerstäuber-Brenner-Kombination; Sekundärelektronenvervielfacher, Empfindlichkeitsstufe 5; Spaltbreite 0,05 mm; Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme; Wellenlänge 554 nm, bei Anwesenheit von Fe und U wegen der Eigenemission dieser Elemente 422,7 nm; Konzentrationsbereich: beim Zerstäuben von Wasser 0 Skt., von 10 mg/l Ca 100 Skt.) ausgeführt.

* Auszug aus der Dissertation von R. Kropp, Universität Frankfurt/M., 1960. Ein weiterer Auszug ist in einer Veröffentlichung in den Deutschen Glastechnischen Berichten[10] erschienen.

I. Die Störeinflüsse verschiedener Partner auf die flammenspektrometrische Ca-Bestimmung

1. Experimentelle Ergebnisse über die Abnahme der Ca-Emission in Gegenwart verschiedener Störpartner

Zunächst wurde der Störeinfluß von Al, SiO_2, H_2SO_4, H_3PO_4, Fe und U auf die Emission von 5 mg/l Ca untersucht. Da die Ca-Eichkurve in dem hier gewählten Konzentrationsbereich linear ist, ergibt eine störpartnerfreie Lösung mit 5 mg/l Ca eine Ablesung von 50 Skt. In den Abb. 1—3, in denen unsere Meßergebnisse zusammengestellt sind, zeigen die als Kreise gezeichneten Meßpunkte die Abnahme der Ca-Emission mit steigendem Störpartnergehalt.

2. Vergleich unserer Ergebnisse mit denen der Literatur

Die starke Abnahme der Ca-Emission bei Anwesenheit von Al und anderen Störpartnern ist bereits von vielen Autoren beobachtet worden[2,8–16]. Besonders Schuhknecht[14,15] und Alkemade[2,3] haben sich mit dieser Erscheinung und ihrer Deutung beschäftigt und sehen die Ursache der Depression beim Calcium in der Bildung von schwer verdampfbaren Partikeln (Ca-Aluminate, Silicate, Phosphate, Sulfate usw.) beim Eintritt der störpartnerhaltigen Lösung in die Flamme, wodurch nur ein Teil des Calciums aus der Partikeloberfläche verdampft und zur Emission angeregt werden kann.

Die Ca-Emission in Gegenwart steigender Mengen H_3PO_4 und H_2SO_4 (Abb. 2, Kreise) zeigt den erstmals von Baker u. Johnson[4] beschriebenen charakteristischen Verlauf derart, daß zunächst ein steiler linearer Abfall stattfindet, der schließlich zum Stillstand kommt. Bei weiterer Störpartnerzugabe bleibt die Emission konstant. Die durch den Schnittpunkt der beiden geradlinigen Kurventeile — (Knickpunkt) — gekennzeichnete Störpartnermenge ist nun — wie Baker u. Johnson und nach ihnen mehrere andere Autoren[3,7,8,12] festgestellt haben — der Ca-Menge proportional, d. h. das Atomverhältnis Calcium zu Störpartner im Knickpunkt ist in einem weiten Konzentrationsbereich konstant. Dies deutet auf die Bildung definierter Verbindungen in der Flamme hin.

Nach Alkemade[3] ist die konstante Restemission bei überschüssigem Störpartnergehalt und die Ausbildung eines relativ scharfen Knicks in der Emissionskurve auf das schnelle Verdampfen der überschüssigen Phosphorsäure bzw. Schwefelsäure zurückzuführen. Der lineare Abfall erklärt sich durch die zunehmende Bindung des Ca an die steigende Störpartnermenge. Bei der Emissionsabnahme, die durch Al und SiO_2 verursacht wird, zeigt der Verlauf der Kurven nur eine allmähliche Richtungsänderung, weil hier das überschüssige Al_2O_3 bzw. SiO_2 nicht verdampfen kann, sondern in die Ca-Aluminat- bzw. Ca-Silicat-Partikel mit eingebaut wird. Dadurch wird auch nach der Überschreitung des Äquivalenzpunktes die Verdampfung der Partikel weiter erschwert und damit die Ca-Emission nicht konstant, sondern noch weiter erniedrigt.

II. Die Anwendung von Strontium zur Ausschaltung von Störungen bei der flammenspektrometrischen Ca-Bestimmung

*1. Strontium als Normalisator**

Schon Mitchell u. Robertson[13] haben gezeigt, daß die Störung der Ca-Emission durch Al bei Zusatz größerer Mengen Sr erheblich verringert wird. Eigene Versuche haben ergeben, daß Sr auch den Einfluß anderer Störpartner herabsetzt. Tab. 1 zeigt, wie die durch Al und durch SiO_2 stark gedrückte Ca-Emission in Gegenwart steigender Zusätze von Sr wieder angehoben, d.h. normalisiert wird:

Tabelle 1. *Normalisierender Einfluß des Strontiums*
Beckman DU, H_2/O_2-Flamme, 554 nm, 5 mg/l Ca + Sr = 100 Skt., H_2O = 0 Skt.

mg/l	Störpartner	
	100 mg/l Al Skt.	100 mg/l SiO_2 Skt.
5 Ca	28,2	9,0
5 Ca + 10 Sr	40,1	12,8
5 Ca + 50 Sr	54,2	—
5 Ca + 100 Sr	63,0	49,6
5 Ca + 200 Sr	74,3	64,2
5 Ca + 500 Sr	80,3	76,0
5 Ca + 1000 Sr	84,0	83,3

Abresch u. Dobner[1] bedienen sich des Sr-Zusatzes bei der Bestimmung des CaO-Gehaltes in Hochofenschlacken. Sie arbeiten ebenfalls mit dem Beckman DU und der H_2/O_2-Flamme bei 554 nm. Trotz sehr hoher Sr-Zusätze (etwa 20 g/l) gelingt es ihnen aber nicht, die Erniedrigung der Ca-Emission ganz zu unterdrücken. Schuhknecht u. Schinkel[15] konnten zeigen, daß bei Anwendung eines Gerätes mit Vorzerstäuber eine vollständige Normalisierung erreicht wird, und zwar auch dann, wenn der Sr-Zusatz auf den dritten Teil heruntergesetzt wird.

2. Strontium als innerer Standard und Normalisator

a) Der Verlauf der gestörten Ca- und Sr-Emissionskurven bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Elemente. Die durch Strontium verursachte Verringerung der Depressionseffekte wurde durch die Aufnahme verschiedener Emissionskurven bei Gegenwart von Strontium untersucht. 5 mg/l Ca wurden mit 100 mg/l Sr und steigenden Mengen an Störpartnern versetzt, und die Ca-Emission gemessen (schwarze Punkte, Abb. 1—3). Ein Vergleich mit den bereits erörterten Kurven bei Abwesenheit von Strontium (Kreise), läßt den in allen Fällen wesentlich geringeren Abfall der Ca-Emission bei Anwesenheit von 100 mg/l Sr gegenüber den Sr-freien Lösungen erkennen (Ausnahme H_3PO_4, siehe nächsten Absatz).

* Wie bereits am anderen Ort[9] ausgeführt, bevorzugen wir die Ausdrücke „Normalisator" und „normalisieren" anstelle der in der Literatur viel gebrauchten Ausdrücke „Puffersubstanz" und „puffern".

Neben dem Einfluß der Störpartner auf die Ca-Emission ist auch ihr Einfluß auf den Normalisator selbst von besonderem Interesse. Um diesen Einfluß zu untersuchen, wurde in den gleichen Lösungen wie oben (5 mg/l Ca + 100 mg/l Sr + Störpartner) die Emission von Sr bei 460,7 nm gemessen, wobei die Geräteempfindlichkeit beim Zerstäuben der störpartnerfreien Lösung wiederum so einreguliert

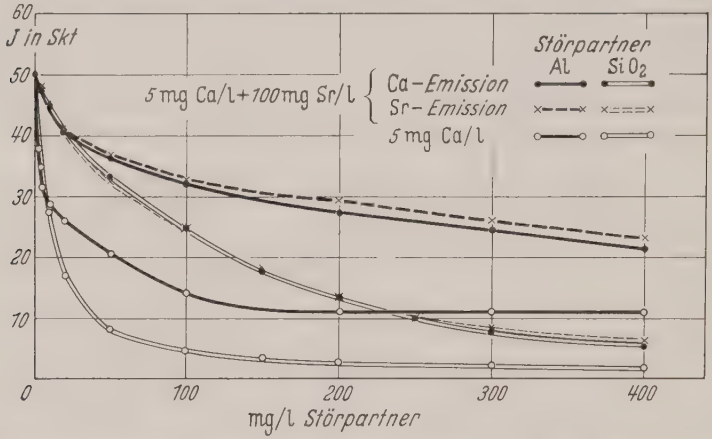


Abb. 1 Einfluß von Al und kolloider Kieselsäure auf die Emission von 5 mg/l Ca sowie auf die Ca- und Sr-Emission von 5 mg/l Ca + 100 mg/l Sr

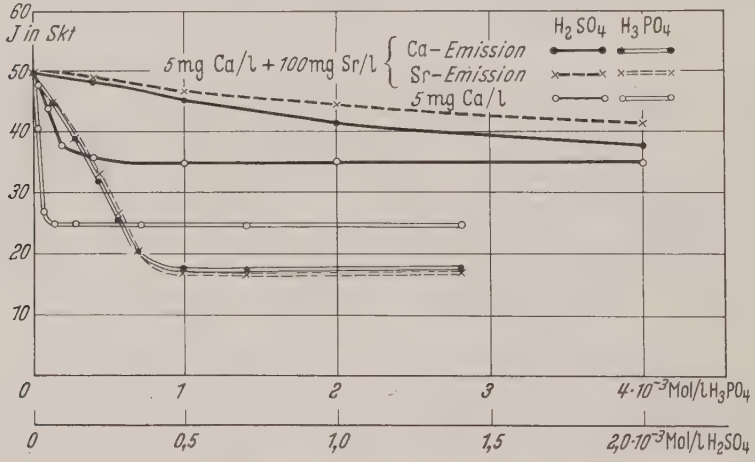


Abb. 2. Einfluß von H_3PO_4 und H_2SO_4 auf die Emission von 5 mg/l Ca sowie auf die Ca- und Sr-Emission von 5 mg/l Ca + 100 mg/l Sr

wurde, daß sich eine Ablesung von 50 Skt. ergab. Hierbei wurde festgestellt, daß die Emissionskurven von 100 mg/l Sr (liegende Kreuze) sich mit einer Ausnahme (H_2SO_4) praktisch vollständig mit den Emissionskurven von 5 mg/l Ca bei Anwesenheit von 100 mg/l Sr decken. Die praktische Bedeutung dieses Befundes ist leicht einzusehen. Hingewiesen sei indessen darauf, daß bei Anwesenheit größerer Mengen Phosphorsäure (Abb. 2) der Sr-Zusatz nicht — wie zu erwarten und in allen anderen Fällen festzustellen — die Ca-Emission verstärkt, sondern verringert.

b) Deutungsversuche. Die Vorstellungen von SCHUHKNECHT[14,15] und von ALKEMADE[2,3] erlauben eine einfache Deutung dieser Erscheinungen. Ca + Sr + Störpartner bilden nach dem Verdampfen des Lösungsmittels feste oder geschmolzene, schwer verdampfbare Partikel, aus deren Oberfläche heraus beim Durchgang durch die Flamme Calcium und Strontium im gleichen Verhältnis verdampfen, in dem sie in den Partikeln vorliegen und vorher in der Analysenlösung vorgelegen haben. Die weitere Abnahme der durch H_3PO_4 gestörten Ca-Emission bei Zugabe von Strontium läßt sich leicht durch die Vergrößerung der Erdalkaliphosphat-Partikel und die daraus folgende Verschlechterung der Relation Oberfläche/Masse erklären. Zum Beweis hierfür sei angeführt, daß die

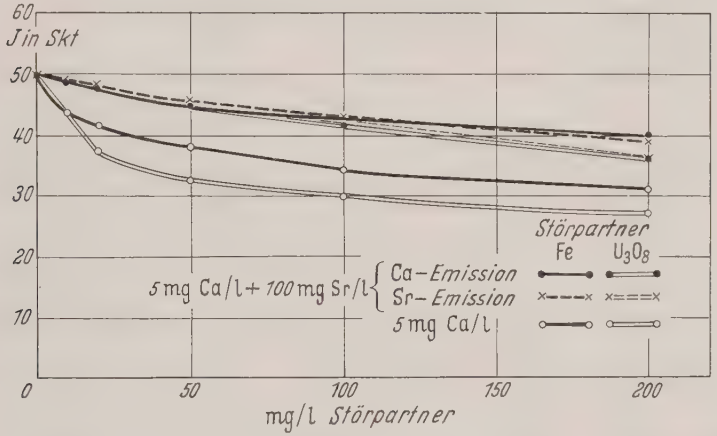


Abb. 3. Einfluß von Fe und U auf die Emission von 5 mg/l Ca sowie auf die Ca- und Sr-Emission von 5 mg/l Ca + 100 mg/l Sr

Emission von 5 mg/l Ca durch überschüssige H_3PO_4 auf 57%, die von 50 mg/l Ca aber auf 36% der ungestörten Emission gedrückt wird. Daß das Verbleiben des Strontiums in den Partikeln bei Al und Si keine Abnahme der Emission bewirkt, erklärt sich damit, daß in diesen Fällen die überschüssigen Störpartnermengen nicht verdampfen, sondern in den Partikeln gebunden bleiben, so daß der Sr-Zusatz hier lediglich eine Erhöhung des Erdalkali-Aluminat- bzw.-Silicat-Anteils auf Kosten des Störpartner-Oxydanteils bewirkt, ohne die Partikelgröße wesentlich zu steigern. Die gleiche Erklärung dürfte auch auf die Störungen durch Fe und U anzuwenden sein. Warum im Falle der H_2SO_4 ein andersartiger Kurvenverlauf als bei der H_3PO_4 zu beobachten ist, bleibt allerdings unklar.

c) Aufstellung einer neuen Methode zur flammenspektrometrischen Ca-Bestimmung und Überprüfung der Genauigkeit und des Anwendungsbereiches. Der gleichartige Verlauf der Störungen von Calcium und Strontium bei Anwesenheit beider Elemente in einer Lösung ließ die

Verwendung von Sr gleichzeitig als Normalisator und inneren Standard bei der flammenspektrometrischen Ca-Analyse aussichtsreich erscheinen. Daher wurde versucht, durch Messung der Sr-Depression, d.h. durch die Bestimmung der im Vergleich zur reinen Sr-Lösung verminderten Sr-Emission nach Zugabe einer bekannten Sr-Menge zu der Analysenlösung, die Ermittlung der Ca-Depression und damit eine genaue Ca-Bestimmung ohne Abtrennung der Störpartner und ohne empirische Korrektur auszuführen.

Eine größere Zahl von synthetischen Lösungen mit 5,00 mg/l Ca, 100 mg/l Sr und wechselnden Mengen an Störpartnern wurde flammenspektrometrisch auf ihren Ca-Gehalt untersucht. Die Ergebnisse bestätigten unsere Vermutungen und gestatteten, eine Analysenvorschrift aufzustellen, die am Ende dieser Arbeit wiedergegeben ist.

Tabelle 2. *Analysenergebnisse in mg/l Ca von störpartnerhaltigen Lösungen mit 5,00 mg/l Ca*

mg/l Störpartner	Al 554 nm	SiO_2 554 nm	P_2O_5 554 nm	Fe 554 nm	Fe 422,7 nm
1	4,93	5,03	4,97	4,98	5,01
2	4,95	5,00	4,97 (4,09)	4,99	5,02
5	4,95 (3,13)	4,99 (3,48)	4,99 (2,69)	5,01	5,02
10	4,97	5,03	4,99	5,13 (4,34)	5,02 (4,33)
20	4,98 (2,60)	5,11 (1,68)	5,03 (2,49)	5,27 (4,10)	5,05 (4,14)
50	4,96	5,28	5,37	5,71	5,13
100	4,88 (1,41)	5,28 (0,44)	5,33	6,45 (3,98)	5,21 (3,41)
200	4,55	5,51	5,60		5,57
500	4,67	5,63	6,12		6,90

Tabelle 3. *Analysenergebnisse in mg/l Ca von störpartnerhaltigen Lösungen mit 5,00 mg/l Ca*

mg/l je Störpartner	Al + SiO_2 554 nm	Al + P_2O_5 554 nm	SiO_2 + P_2O_5 554 nm	Al + Fe 554 nm	Al + Fe 422,7 nm
1	4,99	4,94	4,97	4,95	4,93
2	4,90	4,96	5,02	4,93	4,90
5	4,93 (2,50)	4,97 (1,94)	5,08 (2,31)	4,95 (2,52)	4,86 (2,51)
10	4,99	5,09	4,99	4,87	4,85
20	5,12 (1,59)	5,28 (0,78)	4,92 (1,40)	5,05 (1,79)	4,89 (1,67)
50	5,32	5,72	4,79	5,70	5,12
100	5,20	6,28	4,76		5,40
200	4,79	6,70	5,91		5,85

Die Tab. 2—6 geben die anwesenden Störpartnermengen sowie die nach unserer Methode gefundenen Ca-Gehalte in mg/l an.

Bei Gegenwart von Eisen wurden sowohl die aus Messungen bei 554 nm als auch bei 422,7 nm erhaltenen Werte angegeben. In einigen Fällen wurden zum Vergleich

in Klammern noch unkorrigierte Ca-Gehalte aufgeführt, d. h. Werte, die man findet, wenn man ohne besondere Maßnahmen zur Eliminierung des Störpartnereinflusses aus der (gestörten) Ca-Emission den Gehalt berechnet. Die einzelnen Vertikalspalten der Tab. 2—4 sind jeweils durch Querstriche in drei Teile geteilt. Im obersten

Tabelle 4. *Analysenergebnisse in mg/l Ca von störpartnerhaltigen Lösungen mit 5,00 mg/l Ca*

mg/l je Störpartner	$Al + SiO_2 + P_2O_5$ 554 nm	$Al + SiO_2 + P_2O_5 + Fe$ 554 nm	$Al + SiO_2 + P_2O_5 + Fe$ 422,7 nm
1	4,94	4,99	5,09
2	4,93	4,95	4,95
5	5,02 (1,71)	5,00 (1,48)	4,98 (1,48)
10	5,20 (1,04)	5,13 (0,90)	5,14 (0,84)
20	5,41	7,83	6,24
50	6,18		
100	6,49		

Tabelle 5. *Analysenergebnisse von H_2SO_4-haltigen Lösungen mit 5,00 mg/l Ca (554 nm)*

10^{-5} m H_2SO_4	ermittelter Ca-Gehalt in mg/l
1	4,96
2	4,96 (4,78)
5	4,90 (4,40)
10	4,90
20	4,86 (3,58)
50	4,81
100	4,68 (3,84)

Teil beträgt die — nicht angegebene — Depression der Sr-Linie (und damit auch der Ca-Linie bzw. Bande) nicht mehr als 25%, in dem mittleren 25—50%. Eine mehr als 50%ige Depression (dritten Teil der Tabellen) tritt mehrfach gar nicht ein.

Zum Abschluß dieser Versuchsreihen wurde bei Anwesenheit aller Störpartner die vorgegebene Ca-Menge variiert (Tab. 7).

Tabelle 6. *Analysenergebnisse in mg/l Ca von störpartnerhaltigen Lösungen mit 5,00 mg Ca/l in Gegenwart kleiner Mengen H_2SO_4 (554 nm)*

10^{-5} m H_2SO_4	10 mg/l Al	10 mg/l SiO_2	10 mg/l P_2O_5	10 mg/l Fe
2	4,81	4,95	4,94	4,81
5	4,81	4,88	4,85	4,80
10	4,75	4,91	4,91	4,84

Die Tab. 2—4 zeigen, daß bei einer Depression der Sr-Linie von weniger als 25%, sich der Fehler der Methode im allgemeinen innerhalb von ±2% vom Wert bewegt.

Tabelle 7. *Analysenergebnisse von Lösungen mit je 5 mg/l Al, SiO_2, P_2O_5, und Fe und wechselnden Mengen Ca (554 nm)*

Ca-Gehalt in mg/l		Ca-Gehalt in mg/l	
vorgelegt	gefunden	vorgelegt	gefunden
2,00	1,95	6,00	6,00
4,00	4,02	8,00	8,05

Wie man sieht, kann die Gesamtmenge der Störpartner etwa bis zum vierfachen des Ca-Gehaltes ansteigen, ehe die Depression mehr als 25% ausmacht. Bei den Depressionen zwischen 25 und 50% nehmen die teils positiven, teils negativen Fehler weiter zu, übersteigen aber 10% nicht. Bei einer Depression von über 50% sind die Ergebnisse größtenteils unbrauchbar.

Bei Gegenwart von Eisen ist der Übergang zu der durch Eisen merklich weniger gestörten Ca-Linie 422,7 nm erst dann erforderlich, wenn der

Fe-Gehalt den Ca-Gehalt wesentlich übersteigt. Bei Anwesenheit von H_2SO_4 treten bereits bei Gehalten, die unterhalb des Ca-Gehaltes liegen, merkliche Unterwerte auf.

d) Anwendung der Sr-Korrekturmethode auf verschiedene Substanzen. Nach der hier entwickelten Methode, die wir als Sr-Korrekturmethode bezeichnen möchten, wurde eine Reihe technisch wichtiger Materialien analysiert. Von allen war der CaO-Gehalt nach einem zweiten, unabhängigen Verfahren — soweit nicht anders angegeben von uns — ermittelt worden. Die Zusammensetzung dieser Materialien (in Prozent) war folgende:

Hochofenschlacke I. 40,25 CaO; *II.* 38,75 CaO. flammenspektrometrisch nach[1] von Abresch. Die übrigen Bestandteile ebenfalls Abresch, ca.: 30 SiO_2/13 Al_2O_3/6 MgO/ 4 Mn/1 Fe/1 Ti/1 Na_2O/1 K_2O/1 SO_3

Zement. 61,90 CaO/21,93 SiO_2/5,14 Al_2O_3/4,70 MgO/4,50 Fe_2O_3/0,34 TiO_2
CaO-Bestimmung durch Oxalattitration

Phosphatdünger. 51,30 CaO/35,0 P_2O_5/0,79 Al_2O_3/0,83 SiO_2/0,33 MgO/0,15 Fe_2O_3
CaO-Bestimmung gravimetrisch

$Ca_3(PO_4)_2$ p. a.: 54,22 CaO/45,78 P_2O_5. Berechnete Werte.

Kalk-Natron-Glas. 5,48 CaO/68,46 SiO_2/14,01 Na_2O/3,78 MgO/3,50 (Al_2O_3 + Fe_2O_3) 1,80 K_2O/1,59 BaO
CaO-Bestimmung durch Oxalattitration

Serpentinit. 1,65 CaO/34,0 MgO/9,17 Fe_2O_3/0,13 Al_2O_3/0,08 TiO_2/SiO_2 nicht bestimmt.
CaO-Bestimmung flammenspektrometrisch nach Abtrennung der Störpartner durch ZnO-Fällung.

Die Hochofenschlacken, der Zement, der Phosphatdünger und das $Ca_3(PO_4)_2$ lösten sich leicht in heißer Salzsäure. In je zwei zusätzlichen Versuchen wurden die beiden Hochofenschlacken zur Entfernung von SiO_2 mit HF und $HClO_4$ aufgeschlossen und analysiert. Beim Kalk-Natron-Glas und beim Serpentinit war dieser Aufschluß unerläßlich. Um weiteres Zahlenmaterial über die Störungen zu erhalten, wurde von jeder Substanz eine von insgesamt 2—12 Aufschlußlösungen auch ohne Sr-Zusatz auf Ca analysiert. Die dabei erhaltenen falschen Werte sind als „Prozent CaO unkorrigiert" bezeichnet. Sie liegen wegen des Fortfalls der normalisierenden Wirkung des Sr tiefer als die gleichfalls aufgeführten gestörten Werte bei Anwendung der Sr-Korrekturmethode (siehe unter Sr-Depression). In Tab. 8 sind alle Ergebnisse zusammengestellt, in die auch Angaben über die Größe der Fehler aufgenommen sind.

Die Zusammenstellung zeigt eine gute Übereinstimmung der nach der Sr-Korrekturmethode bestimmten CaO-Werte mit denen, die nach anderen — meist sehr viel zeitraubenderen — Verfahren ermittelt worden sind. Danach ist diese Methode zur Ca-Bestimmung in technischen Produkten und Mineralien bestens geeignet. Der Wert des Verfahrens wird besonders deutlich bei Betrachtung der unkorrigierten CaO-Werte (letzte Spalte), die teilweise weniger als 50% der wahren CaO-Gehalte angeben. In der im Vergleich wesentlich schwächeren Sr-Depression kommt die normalisierende Wirkung dieses Elementes zum Ausdruck, die bei der Entfernung von SiO_2 in einigen Fällen zur vollständigen Beseitigung der Depression führt.

e) Übertragung der Sr-Korrekturmethode auf ein Gerät mit Vorzerstäubung und Interferenzfiltern. Wie bereits an anderer Stelle[10] ausführlich

Tabelle 8. *Zusammenstellung der Analysenergebnisse*

Substanz	% CaO	% CaO flamm. spekt. Sr-Methode	Mittel aus n Messungen	Streuung σ in % CaO	Streuung σ in %-rel	Differenz Δ in % CaO	Differenz Δ in %-rel	Sr-Depression in %	% CaO unkorrigiert
Hochofenschlacke I	40,25	40,37	12	0,22	0,54	+0,12	+0,30	9	16,2
Hochofenschlacke II	38,75	38,74	12	0,24	0,62	—0,01	—0,03	9	16,2
I (mit HF + $HClO_4$ abgeraucht)	40,25	40,15	2			—0,10	—0,25	0	34,8
II (mit HF + $HClO_4$ abgeraucht)	38,75	38,65	2			—0,10	—0,26	0	33,8
Zement	61,90	62,26	5	0,41	0,65	+0,36	+0,58	3—5	33,2
Phosphatdünger	51,30	51,56	5	0,52	1,00	+0,26	+0,51	6—8	28,4
$Ca_3(PO_4)_2$ p. a.	54,22	54,01	3			—0,21	—0,39	6—7	25,2
Kalk-Natron-Glas	5,48	5,50	3			+0,02	+0,37	0	5,32
Serpentinit	1,65	1,68	5	0,043	2,56	+0,03	+1,8	7—8	1,38

Tabelle 9. *Analysenergebnisse in mg/l Ca von störpartnerhaltigen Lösungen mit 50,0 mg/l Ca im Flammenspektrometer „Eppendorf"*

Störpartner in mg/l	ermittelter Ca-Gehalt in mg/l	Störpartner in mg/l	ermittelter Ca-Gehalt in mg/l
50 Al	49,8	20 Al + 50 SiO_2	49,7
100 Al	49,3	200 Al + 200 SiO_2	51,3
200 Al	49,4	500 Al + 100 SiO_2	51,5
500 Al	50,4	500 Al + 200 SiO_2	51,9
1000 Al	50,5	500 Al + 500 SiO_2	52,8
2000 Al	51,0	500 Al + 0,001 n H_2SO_4	50,1
200 SiO_2	49,3		
500 SiO_2	49,4		

Die dünnen Querstriche in Tab. 9 kennzeichnen (ähnlich wie in den Tab. 2—4) drei Bereiche verschieden starker — nicht angegebener — Depression der Sr-Linie. Im obersten Feld ist die Depression kleiner als 10%, im untersten Feld größer als 25%. Die geänderten Grenzen tragen der erwähnten geringeren Wirksamkeit der Störpartner bei der Vorzerstäubung Rechnung[10,15].

behandelt, werden die flammenspektrometrischen Ergebnisse durch Verdampfungsstörungen beim Arbeiten mit Vorzerstäubung merklich weniger beeinflußt als bei Direktzerstäubung. Verschiedene synthetische

Lösungen wurden mit einem Eppendorf-Gerät* — das zudem mit Interferenzfiltern anstelle eines Prismas ausgestattet ist — nach dem gleichen Prinzip wie beim Beckman DU gemessen und ausgewertet. (H_2/Preßluft-Flamme mit O_2-Zusatz; Wellenlängen: Ca 554 nm, Sr 460,7 nm, Konzentrationsbereich: 10—100 mg/l Ca; Sr-Zusatz: 2000 mg/l).

Die Resultate zeigen, daß eine Anwendung der Sr-Korrekturmethode auch bei Geräten mit Vorzerstäubung und Interferenzfiltern möglich ist, wenn Aluminium und Kieselsäure als Störpartner auftreten. Ob die Methode bei Gegenwart von Fe noch anwendbar ist, konnte aus äußeren Gründen nicht geprüft werden. Es ist dies jedoch wenig wahrscheinlich, weil sich bei Filtergeräten die Emission des Fe besonders störend bemerkbar macht.

III. Analysenvorschrift für die flammenspektrometrische Bestimmung von Ca in Al_2O_3-, Fe_2O_3-, SiO_2- und P_2O_5-haltigen Materialien

Die Analysendauer beträgt je nach Aufschließbarkeit 45—120 min. (Die flammenspektrometrische Messung dauert dabei 15 min, eine Serie von sechs Bestimmungen 45 min.) Die Genauigkeit ist $\pm 2\%$, wenn die Summe der Störpartner den vierfachen Ca-Gehalt nicht übersteigt. Die Streuung (σ) der flammenspektrometrischen Messung liegt zwischen 0,5 und 1%.

Ausführung

100,0 mg der fein zerkleinerten Probe werden in einem hohen 250 ml Becherglas mit 10 ml Wasser aufgeschlämmt, mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt, unter wiederholtem Umschwenken bis zum Sieden erhitzt und dabei gelöst.

Beim Vorliegen eines mit Salzsäure nicht aufschließbaren silicatischen Materials werden 100,0 mg der fein zerkleinerten Probe in einer Pt-Schale bis zum vollständigen Aufschluß mit etwa 10 ml 40%iger Flußsäure auf dem Sandbad erhitzt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zur vollständigen Entfernung des F^- unter Abspülen der Wände zweimal mit 1—1,5 ml 70%iger Perchlorsäure versetzt und jedesmal bis zum Aufhören des Rauchens erhitzt. Der Abrauchrückstand wird mit 10 Tr. Salzsäure (1+1) durchfeuchtet und mit 10—20 ml Wasser gelöst.

Die Aufschlußlösung wird in einen 500 ml-Meßkolben (bei Ca-Gehalten unter 10% in einen 100 ml-Kolben) übergeführt und aufgefüllt.

Für die weitere Analyse sind bei Gehalten von

45—20% Ca	5 ml	aus dem 500 ml-Kolben
20—10% Ca	10 ml	
10— 4% Ca	5 ml	aus dem 100 ml-Kolben
4— 1% Ca	10 ml	

zu entnehmen und in einen 50 ml-Kolben zu pipettieren. Hierzu werden 5,00 ml Sr-Lösung mit 1 g/l Sr und 10 Tr. Salzsäure (1+1) gegeben. Nach dem Auffüllen enthält

* Für die vorübergehende Überlassung eines Gerätes danken wir der Fa. Netheler und Hinz, Hamburg.

die Lösung (p_H-Wert 1,2) 2—10 mg/l Ca und 100 mg/l Sr. Ihre Ca-Emission wird bei 554 nm (bei Anwesenheit einer den Ca-Gehalt übersteigenden Menge Fe bei 422,7 nm) und ihre Sr-Emission bei 460,7 nm flammenspektrometrisch ermittelt.

Messungen mit Beckmann DU

a) Aufstellung der Eichkurven. Zur Aufstellung der Ca-Eichkurven werden Eichlösungen mit 0, 2, 4, 6, 8, 10 mg/l Ca + 100 mg/l Sr hergestellt. Zur Aufstellung der Sr-Eichkurve werden Eichlösungen mit 20, 40, 60, 80, 100 mg/l Sr hergestellt. Alle Eichlösungen werden durch Zusatz von 10 Tr. Salzsäure (1+1) je 50 ml Lösung auf den p_H-Wert 1,2 gebracht.

Die Ca-Messungen werden bei einer Wellenlänge von 554 nm und 422,7 nm bei einer Spaltbreite von 0,05 mm ausgeführt. Der Elektronenvervielfacher wird auf die Empfindlichkeitsstufe 5 geschaltet. Für die Eichung wird nach dem Einbrennen des H_2/O_2-Brenners (5 min) zunächst H_2O zerstäubt und bei geöffnetem Verschlußschalter mit Hilfe des Dunkelstromknopfes die Meßskala auf 0 Skalenteile gestellt. Anschließend wird die Eichlösung mit 10 mg/l Ca + 100 mg/l Sr zerstäubt und die Meßskala durch Drehen des Empfindlichkeitsreglers auf 100 Skt. einreguliert. Danach werden die Eichlösungen mit 0, 2, 4, 6, 8 mg/l Ca + 100 mg/l Sr zerstäubt und durch Drehen der Meßskala die betreffenden Skt. bestimmt. Von den beiden Ca-Eichkurven ist die für 554 nm streng linear, während die für 422,7 nm ganz schwach zur Konzentrationsachse hin gekrümmt ist.

Die Sr-Messung wird bei einer Wellenlänge von 460,7 nm und einer Spaltbreite 0,05 mm ausgeführt. Der Elektronenvervielfacher wird auf die Empfindlichkeitsstufe 4 geschaltet. Die Eichung des Gerätes wird durch Zerstäuben von Wasser und der Eichlösung mit 10 mg/l Ca + 100 mg/l Sr vorgenommen wie beim Ca angegeben. Danach werden die Eichlösungen mit 20, 40, 60, 80 mg/l Sr zerstäubt und die Skt. abgelesen. Aus den erhaltenen Werten wird eine Sr-Eichkurve gezeichnet, die ganz schwach zur Konzentrationsachse hin gekrümmt ist.

b) Messung der Analysenlösung. Die nach der gegebenen Vorschrift hergestellte Analysenlösung wird zerstäubt und die Ca-Emission bei 554 nm (bei Anwesenheit einer den Ca-Gehalt übersteigenden Menge Fe bei 422,7 nm), einer Spaltbreite von 0,05 mm und einer Empfindlichkeitseinstellung des Elektronenvervielfachers auf Stufe 5 bestimmt wie unter a) angegeben (Skt. $Ca_{gestört}$).

Danach wird der Elektronenvervielfacher auf Stufe 4 zurückgeschaltet, die Wellenlänge auf 460,7 nm eingestellt und die Sr-Emission gemessen wie unter a) angegeben (Skt. $Sr_{gestört}$). Bei Abwesenheit von Störpartnern beträgt die Sr-Emission 100 Skt.

Auswertung der Messungen und Berechnungen des Analysenergebnisses

Auf Grund der abgelesenen Skt. $Sr_{gestört}$ wird der scheinbare Sr-Gehalt der Analysenlösung in mg/l aus der Sr-Eichkurve entnommen. Durch Anwendung der Formel 1

$$\text{Skt. } Ca_{korrigiert} = \text{Skt. } Ca_{gestört} \cdot 100/\text{scheinbarer Sr-Gehalt} \qquad (1)$$

und anschließende Auswertung der Skt. $Ca_{korrigiert}$ auf der Ca-Eichkurve wird der Ca-Gehalt der Analysenlösung in mg/l bestimmt.

Das Analysenergebnis berechnet sich demnach wie folgt:

$$\begin{aligned} \%\ Ca &= f \cdot \text{mg/l Ca oder} \\ \%\ CaO &= 1{,}399 \cdot f \cdot \text{mg/l Ca} \end{aligned} \qquad (2)$$

Hierbei sind auf Grund der weiter oben angegebenen Verdünnungsvorschriften für f die folgenden Werte einzusetzen:

Ca-Gehalt	f
20—45%	5
10—20%	2,5
4—10%	1
1— 4%	0,5

Bemerkungen:

1. Die Ca-Bande (!) bei 554 nm ist im Beckmann DU empfindlicher als die Ca-Linie bei 422,7 nm und hat den weiteren Vorzug eines streng linearen Verlaufs ihrer Eichkurve. Sie ist daher im allgemeinen zu verwenden. Da aber die Eigenemission von Fe bei 422,7 nm eine wesentlich geringere Erhöhung des Flammenuntergrundes bewirkt, als bei 554 nm, empfiehlt es sich, diese immer dann zu benutzen, wenn der Fe-Gehalt den Ca-Gehalt übersteigt.

2. Der Wert Skt. $Ca_{gestört}$ setzt sich aus der gestörten Ca-Emission und einem gleichfalls gestörten geringfügigen Sr-Untergrund zusammen. Durch die Anwendung der Formel 1 wird auch der Untergrund erfaßt und korrigiert. Der errechnete Wert Skt. $Ca_{korrigiert}$ kann dann auf der Ca-Eichkurve ausgewertet werden, weil deren Emissionswerte ebenfalls den (ungestörten) Sr-Untergrund enthalten.

Zusammenfassung

Die bekannten Störeinflüsse von Al, SiO_2, H_2SO_4, H_3PO_4, Fe und U auf die flammenspektrometrische Ca-Bestimmung und ihre Beeinflussung durch Strontium wurden am Flammenspektrometer Beckman DU untersucht und die Resultate diskutiert.

Es wurde gezeigt, daß Störpartner bei gleichzeitiger Anwesenheit von Strontium innerhalb weiter Bereiche auf dessen Emission dieselbe Depression ausüben, wie auf die des Calciums. Das Strontium kann demnach — über seine Wirkung als Normalisator hinaus — als innerer Standard dienen. Unsere Beobachtungen und Vorstellungen stehen in Übereinstimmung mit den von Schuhknecht[14,15] und Alkemade[2,3] gegebenen.

Es wurde ein Analysenverfahren entwickelt, das unter Anwendung von Strontium als Normalisator und innerem Standard eine schnelle flammenspektrometrische Bestimmung von Calcium neben verschiedenartigen Störpartnern ohne Abtrennung oder empirische Korrektur mit guter Genauigkeit gestattet.

Der Bereich der Anwendbarkeit der Methode für Geräte, die mit Filtern und mit der an sich gegen Störungen durch Partner weniger empfindlichen Vorzerstäubung arbeiten, wurde umrissen.

Literatur

[1] Abresch K., u. W. Dobner: Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 25 (1958); vgl. diese Z. **163**, 396 (1958).— [2] Alkemade, C. T. J., u. M. E. J. Jeuken: diese Z. **158**, 401 (1957). — [3] Alkemade, C. T. J. u. M. H. Voorhuis: diese Z. **163**, 91 (1958). — [4] Baker, G. L., u. L. H. Johnson: Analyt. Chemistry **26**, 465 (1954). — [5] Bernhardt D., Dissertation, Gießen 1955. — [6] Brabson, J. A., u. W. D. Wilhide:

Analyt. Chemistry **26**, 1060 (1954); vgl. diese Z. **147**, 73 (1955). — [7] Dippel, W. A.: Dissertation, Princeton 1954. — [8] Ettre, K., u. J. Ádám: diese Z. **155**, 105 (1957). — [9] Fischer, J., u. A. Doiwa: Spectrochim. Acta **11**, 28 (1957); vgl. diese Z. **165**, 118 (1959). — [10] Fischer, J., u. R. Kropp: Dtsch. Glastechn. Ber., **33**, 380 (1960). — [11] Huldt, L.: Dissertation, Uppsala 1948. — [12] Margoshes, M., u. B. L. Vallee: Analyt. Chemistry **28**, 180 (1956); vgl. diese Z. **153**, 115 (1956). — [13] Mitchell, R. L., u. J. M. Robertson: J. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. **55**, Trans. 269 (1936); vgl. diese Z. **117**, 57 (1939). — [14] Schuhknecht, W. u. H. Schinkel: diese Z. **143**, 321 (1954). — [15] Schuhknecht, W., u. H. Schinkel: diese Z. **162**, 266 (1958). — [16] Spector, J.: Analyt. Chemistry **27**, 1452 (1955); vgl. diese Z. **151**, 359 (1956).

Prof. Dr. J. Fischer, Institut für anorganische Chemie der Universität, Frankfurt a. M., Robert Mayer-Straße 7—9

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

Spectrophotometric Determination of Osmium

Part IV*

m-Amino Benzoic Acid as a Reagent

By

A. K. Majumdar and **J. G. Sen Gupta**

With 5 Figures in the Text

(Received August 27, 1960)

In part I of this series, anthranilic acid was introduced[3] as a colorimetric reagent for the estimation of osmium present in different valence states. The osmium(IV) was found to form most stable 1:1 complex, presumably involving the amino and the carboxyl groups present in the ortho position. To ascertain the nature of the reaction that would take place when the amino and the carboxyl groups are in the meta position to each other, the present investigation on m-amino benzoic acid was undertaken.

Osmium(VIII) and osmium(VI) were found to react readily at p_H 4.5 to 6.0 with an excess of the reagent and at the room temperature (20° C), but the reaction with osmium(IV) being slow for full colour development 10 minutes heating on steam bath was found necessary. In each case the colour system was found to be purple with the region of absorption maximum at 500 nm. With osmium(VI) and osmium(VIII) the colour

* Part III.: Anal. chim. Acta **22**, 306 (1960); cf. Z. analyt. Chem. **177**, 291 (1960).

systems obey Beer's law from 0.5 to 8 ppm at the p_H range 4.5 to 6; but their optimum concentration ranges, as obtained by Ringbom's method[4], are from 2 to 8 ppm for osmium(VI) and 3 to 8 ppm for osmium(VIII). In these ranges, the percent relative error[1] per 1% absolute photometric error is 2.8 for both osmium(VI) and osmium(VIII). The difference in values between osmium(VI) and osmium(VIII) is due to alcohol which by its presence in osmium(VI) reduces its colour intensity.

Molar ratio method[6] suggests the reaction ratio between osmium and the reagent to be as 1:5 for osmium(VIII) and 1:3 for osmium(VI). With osmium(IV) neither Beer's law nor the nature of the complex could be studied as on heating the solution for the development of the colour black osmium dioxide separated. It is therefore inferred that like anthranilic acid[3], m-amino benzoic acid probably reduces osmium(VIII) and osmium(VI) to osmium(IV) and then combines to form an unstable seven-membered ring compound with osmium(IV) in the 1:1 ratio.

Experimental

Apparatus and Solutions

Optical density of the solutions was measured in Corex glass cells of 1 cm thickness by a Unicam SP 600 spectrophotometer and p_H measurements were carried out by a Cambridge p_H indicator.

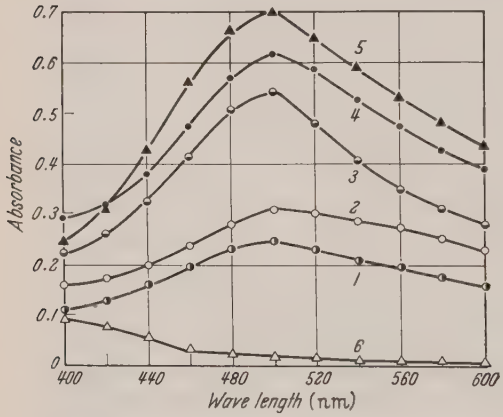


Fig. 1. Absorbance curves for m-aminobenzoic acid (sodium salt) and its osmium complex at p_H 5. Curve *1*: 4 ppm osmium(VI) + 5 ml of 2% reagent (sodium salt); Curve *2*: 4 ppm osmium(VIII) + 5 ml of 2% reagent (sodium salt); Curve *3*: 8 ppm osmium (VI) + 5 ml of 2% reagent (sodium salt); Curve *4*: 8 ppm osmium(VIII) + 5 ml of 2% reagent (sodium salt); Curve *5*: 8 ppm osmium(IV) + 5 ml of 2% reagent (sodium salt); Curve *6*: 5 ml of 2% reagent (sodium salt). Total volume in each case 25 ml

Standard solutions of osmium tetroxide, osmate (OsO_4^{2-}), potassium chloroosmate, solutions of various other ions and buffer were prepared by following the same processes as reported earlier[3].

Reagent Solution. A 2% solution of m-amino benzoic acid was prepared by suspending in 100 ml water 2 g of the recrystallised reagent (m.p. 174° C) and neutralising with solid sodium carbonate.

Absorbance Curves

1. For osmium(IV), 5 ml of the reagent solution were added to an aliquot quantity of potassium chloroosmate solution taken in 30 ml beaker and after adjustment of its p_H to 5.0 it was heated on the water bath for about 10 minutes. The solution was then cooled to room temperature and after making up its volume to 25 ml the optical density of the solution was measured against a reagent blank prepared in the same way.

2. For osmium(VIII) and osmium(VI), solutions were prepared at room temperature (20° C) by adding osmium tetroxide or osmate (OsO_4^{2-}) to 5 ml of the reagent

in a 25 ml flask and then making up the volume of each solution with the buffer of p_H 5.0. Optical densities were then measured against a reagent blank, after about an hour and a half, the period needed to impart full colour intensity.

Wave length absorbance curves as represented in Fig. 1 indicate that osmium in all the three valence states studied forms in solution the same complex.

Effect of p_H, Reagent and Time

To study the effect of p_H, solutions were prepared by the addition of a constant amount of osmium to 5 ml of the reagent and adjusting the p_H's of solutions to different values by the buffer of p_H range 3.42—5.9. p_H values lower or higher than this range were attained by the addition of dilute sulphuric acid or sodium hydroxide solutions, respectively. The results of all these studies show that the optical density increases with the p_H up to a value of 4.5, it remains constant between the range 4.5—6 and then over p_H 6.0 it diminishes. Subsequent measurements were, therefore, carried out in the p_H range 4.5—6.

For 0.5 to 8 ppm of osmium, 3 ml of the reagent were found sufficient to develop the colour to its maximum intensity. Addition of more reagent had no effect.

Time and temperature required for complete reaction were for osmium(IV) ten minutes heating on steam bath and for osmium(VI) and osmium(VIII) one and half hour's standing at the room temperature (20° C), though overnight keeping recorded a slight increase in the optical density value.

Beer's Law, Optimum Range and Accuracy

Beer's law is obeyed for 0.5 to 8 ppm of osmium(VI) and osmium(VIII) (cf. Fig. 2). As the complex with osmium(IV) is formed only on heating, with the separation of osmium dioxide, Beer's law with osmium(IV) could not be verified.

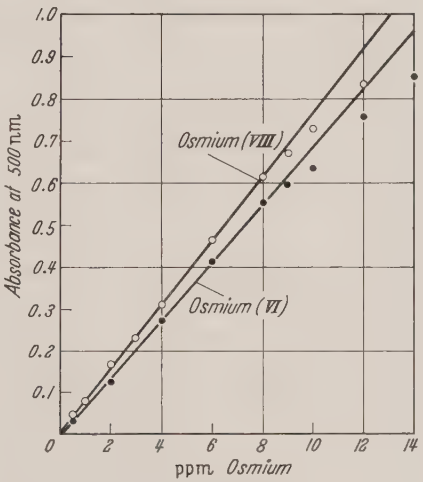


Fig. 2. Beer's law plots: p_H 5

According to AYRES' suggestion[1], the per cent relative errors per 1% photometric error were plotted against transmittancy to show how the analysis error varied with transmittancy (cf. Fig. 3). Ringbom's[4] curve as obtained by plotting per cent absorbancy at

500 nm against log concentration (cf. Fig. 4), reveal that the optimum concentration ranges where the curves have steepest slopes, are 2 to 8 ppm for osmium(VI) and 3 to 8 ppm for osmium(VIII). The per cent relative error per 1% absolute photometric error for these ranges of osmium(VI) and osmium(VIII) is 2.8.

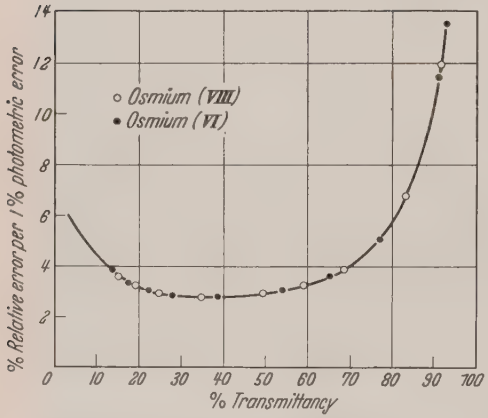


Fig. 3. Evaluation of per cent relative error (dc/c · 100) relative to 1% absolute photometric error

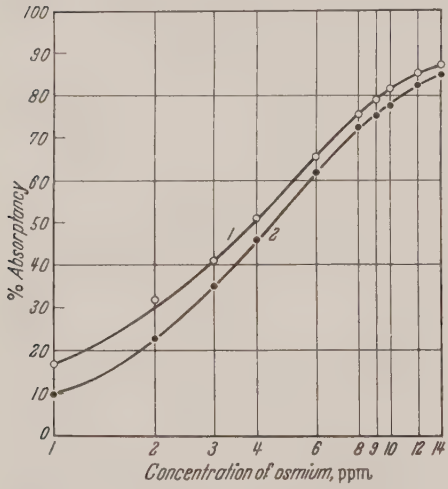


Fig. 4. Calibration curves for (*1*) osmium(VIII) and (*2*) osmium(VI) at 500 nm

Sensitivity and Molar Extinction Coefficient

Spectrophotometric sensitivities were calculated, according to Sandell[5], from Beer's law curves, and found to be as 0.018 $\mu g/cm^2$ for osmium(VI) and 0.012 $\mu g/cm^2$ for osmium(VIII). The molar extinction coefficients are 10651.1 for osmium(VI) and 15881.7 for osmium(VIII). This difference in values is due to alcohol, which by its presence in osmium(VI) reduces its colour intensity.

Effect of Diverse Ions

The Table clearly suggests that osmium(VI) can be determined in presence only of a limited number of ions on following the procedures outlined above.

Table
Osmium(VI) present 4 ppm

Ions	Maximum amount of ion tolerated, ppm	Ions	Maximum amount of ion tolerated, ppm
Pd^{2+}	8	Hg^{2+}	16
Rh^{3+}	8	Mg^{2+}	32
Ir^{4+}	6.5	Ca^{2+}	32
W^{6+}	4	Ba^{2+}	32
U^{6+}	16	Sr^{2+}	32
Co^{2+}	4	Th^{4+}	8
		Zr^{4+}	8

Ions such as Ru^{3+}, Pt^{4+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} interfere even at 1:1 ratio.

Nature of the Complex in Solution

To ascertain the reaction ratios by molar ratio method[6] solutions were prepared by adding a constant amount of osmium tetroxide or osmate (OsO_4^{2-}) solution to varying quantities of the reagent solution. After making up their volumes to 25 ml with sodium acetate-acetic acid buffer (p_H 5) the mixtures were kept overnight for complete reaction and then their optical densities were measured at 500 nm. That the reagent reacts with osmium(VIII) and osmium(VI) in the ratio of 5:1 and 3:1, respectively, is evident from the curves in Fig. 5.

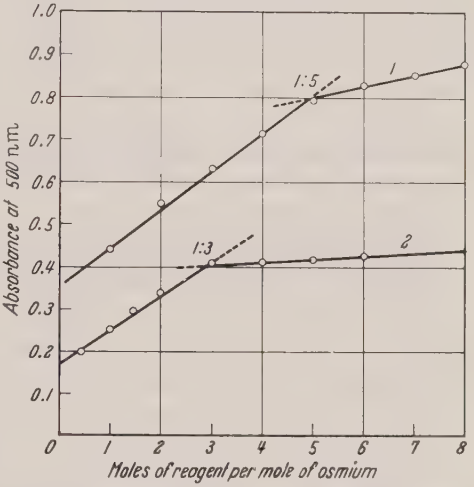


Fig. 5. Determination of reaction ratios of reagent to (*1*) osmium(VIII) and (*2*) osmium(VI) by the molar ratio method

For the same reason as stated earlier, Job[2] or molar ratio[6] method could not give effective result with osmium(IV).

Thus since the colour, region of absorption maximum and the p_H range for the colour systems with osmium(IV), osmium(VI) and osmium(VIII) are identical, it can be safely stated that one and the same complex is given by osmium in all the three valence states, as was observed with anthranilic acid[3], and that osmium(VIII) and osmium(VI) oxidise, respectively, four and two molecules of the reagent before they are reduced to osmium(IV) to form an unstable 1:1 complex with the reagent present in excess.

1-Amino-2-naphthol-4-sulphonic acid has been examined, like the amino-benzoic acid, for the spectrophotometric determination of osmium(VI) and osmium(VIII). Optimum conditions in this case are 3 ml of 0.1% reagent solution, a p_H range of 4 to 5.3, and a standing period of 20 minutes for full colour development. Though the coloured complex showed maximum absorption in the region of 470 nm to 480 nm, the wavelength 580 nm was used for photometric studies as at this wavelength the reagent absorption was negligible compared to the strong absorption of the complex. Beer's law is obeyed from 1 to 14 ppm of osmium, but the optimum concentration range is from 3 to 10 ppm where per cent relative error per 1% absolute photometric error is 2.8 for both osmium(VI) and osmium(VIII).

The composition of the complex studied at 480 nm by Job and molar ratio methods suggests that in acid medium osmium(VI) forms a 1:2 complex with the reagent and the average dissociation constant of the complex is $2.0 \cdot 10^{-9}$ at 34° C.

Summary

m-Amino benzoic acid in large excess reacts with tetra-, hexa- and octavalent osmium at the p_H range 4.5—6 to give a purple complex having absorption maximum at 500 nm. Beer's law is obeyed for 0.5 to 8 ppm of osmium(VI) and osmium(VIII) with optimum concentration range of 2 to 8 ppm of osmium(VI) and 3 to 8 ppm for osmium(VIII). The per cent relative error per 1% absolute photometric error is 2.8 for both osmium(VI) and osmium(VIII). Ions such as Pd^{2+}, Rh^{3+}, Ir^{4+}, W^{6+}, U^{6+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Th^{4+} and Zr^{4+} do not interfere in the determination.

Molar ratio method indicates that the reagent first reduces osmium (VIII) and osmium(VI) to osmium(IV), which then probably forms a 1:1 complex with the excess unoxidised reagent.

References

[1] Ayres, G. H.: Analyt. Chemistry **21**, 652 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **131**, 359 (1950). — [2] Job, P.: Ann. Chimica [10] **9**, 113 (1928). — [3] Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 532 (1959); cf. Z. analyt. Chem. **173**, 262 (1960). — [4] Ringbom, A.: Z. analyt. Chem. **115**, 332 (1938/39). — [5] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd edit., Intersci. Publ., New York, 1950. — [6] Yoe, J. H., and A. L. Jones: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 111 (1944); cf. Z. analyt. Chem. **129**, 181 (1949).

Prof. A. K. Majumdar, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Jadavpur University, Calcutta-32, India

---

Division of Analytical Chemistry, Banaras Hindu University (India)

Diphenyl Carbazone as an Internal Indicator in Volumetric Analysis

Determination of Calcium

By

G. S. Deshmukh, M. G. Bapat and A. L. J. Rao

(Received September 2, 1960)

Very few volumetric procedures are available for the direct determination of calcium. In routine analysis calcium is precipitated as oxalate and titrated either with standard permanganate[2] or with standard ammonium hexanitratocerate using Setopaline C indicator[3]. The use of diphenyl carbazone as an internal indicator in volumetric analysis was

first reported by ROBERTS[4]. Various applications of this indicator in volumetric analysis have been studied in these laboratories[1]. The present work deals with the addition of excess of sodium oxalate to an aliquot of calcium solution and the back titration of the excess oxalate with standard lead nitrate using diphenyl carbazone as the internal indicator. Since the solubility products of calcium oxalate and lead oxalate are more or less of the same order, any interference in the above titration due to the replacement of Ca^{2+} in calcium oxalate by Pb^{2+} was not anticipated. This has been justified by the data presented in this communication.

Experimental

A solution of calcium chloride was prepared by dissolving the Merck's guaranteed reagent grade sample in an appropriate volume of water, the calcium content was checked by oxalic acid and the classical permanganate procedures.

Standard solutions of lead nitrate and sodium oxalate contained accurately weighed amounts of Merck·s guaranteed reagent sample in appropriate volumes of water, the lead content of the former was further checked by chromate method.

Procedure. To an aliquot of calcium solution, an excess of sodium oxalate was added along with 2 ml of alcohol and 5 drops of a saturated alcoholic solution of diphenyl carbazone indicator. The excess oxalate was titrated with constant stirring against standard lead nitrate. A sharp colour change from pale reddish brown to

Table 1. *Determination of Calcium*
Normality of Sodium Oxalate = 0.1

Weight of calcium taken g	Volume of oxalate added ml	Volume of oxalate reacted ml	Weight of calcium found g	Difference g
0.0209	10	5.15	0.0206	0.0003
0.03135	15	7.80	0.0312	0.00015
0.0418	20	10.40	0.0416	0.0002
0.05227	20	13.50	0.0522	0.00007
0.0627	20	15.70	0.0628	0.0001
0.07315	20	18.20	0.0728	0.00035
0.0836	25	20.80	0.0832	0.0004
0.09405	30	23.50	0.0940	0.0005
0.1050	30	26.00	0.1040	0.0010

cherry red marked the end point. From the titre value, the volume of excess sodium oxalate was known. This was subtracted from the total volume of sodium oxalate added initially and the difference corresponded to the quantity of sodium oxalate reacted with calcium. The amount of calcium in the aliquot was thus obtained directly from the above data. A typical set of observations is returned in Table 1.

Interferences

Calcium is determined in presence of barium only after a prior separation and very few direct methods are available for the direct determination of the element in presence of magnesium. The interference of

Ba^{2+} and Mg^{2+} in the determination of calcium by the above procedure was therefore investigated.

In the mixed solution of all the three ions the corresponding oxalates are quantitatively precipitated due to the addition of excess sodium oxalate. From the values for the solubility product of these oxalates, it may be inferred that during the back titration of the excess oxalate by

Table 2. *Determination of Calcium in Presence of Barium*

Weight of calcium taken g	Weight of barium present g	Weight of calcium found g	Difference g
0.01045	0.06125	0.0104	0.00005
0.0105	0.1225	0.0104	0.0001
0.0209	0.1225	0.0208	0.0001
0.0209	0.2450	0.0208	0.0001
0.0418	0.2450	0.0414	0.0004
0.0418	0.4900	0.0414	0.0004
0.0627	0.3675	0.0624	0.0003
0.0627	0.4900	0.0624	0.0003

Table 3. *Determination of Calcium in Presence of Magnesium*

Weight of calcium taken g	Weight of magnesium present g	Weight of calcium found g	Difference g
0.01045	0.0202	0.0104	0.00005
0.0209	0.0202	0.0208	0.0001
0.0209	0.0404	0.0208	0.0001
0.0418	0.0404	0.0416	0.0002
0.0418	0.0808	0.0416	0.0002
0.0836	0.0606	0.0832	0.0004
0.0836	0.0808	0.0832	0.0004

lead nitrate the Pb^{2+} ions may completely displace Mg^{2+} and Ba^{2+} and therefore no interference due to these two ions should occur in the above method of determining Ca^{2+}. Actual experiments proved the validity of this assumption and the results in the Tables 2 and 3 indicate the practicability of such a titrimetric analysis.

Summary

A method for the volumetric determination of calcium using diphenyl carbazone as indicator has been described. Calcium is precipitated by excess sodium oxalate, the excess oxalate being determined by standard lead nitrate. A study of the possible interferences of barium and magnesium in the above determination is undertaken and it is shown that the above procedure is applicable to the determination of calcium in the presence of magnesium and barium.

Sincere thanks of the authors are due to Professor G. B. Singh for providing the necessary facilities during the course of the above investigation.

References

[1] Deshmukh, G. S.: Bull. chem. Soc. (Japan) **27**, 623 (1954); **29**, 27, 449 (1956); Z. analyt. Chem. **145**, 251 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 374 (1957); **157**, 365 (1957). — [2] Fowler, R. M., and H. A. Bright: J. Res. nat. Bur. Standards **15**, 493 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **111**, 274 (1937/38). — [3] Kochakian, C. D., and R. P. Fox: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 762 (1944). — [4] Roberts, I.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 365 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **109**, 349 (1937).

Dr. G. S. Deshmukh, D. Sc., Division of Analytical Chemistry, Banaras Hindu University, Varanasi, India

---

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Die röntgenfluorimetrische Bestimmung des Osmiums im μg-Bereich

Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle. X*

Von

Rolf Neeb

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 10. September 1960)

Zur röntgenfluorimetrischen Bestimmung kleiner Substanzmengen ist es zweckmäßig, die zu messende Probe in möglichst konzentrierter Form nahe an die Austrittsblende der Röntgenröhre in den eng begrenzten Primärstrahl zu bringen. Nur so erhält man hohe Impulsfrequenzen bei möglichst geringem Untergrund. Mit Flüssigkeitsküvetten erhält man daher im allgemeinen keine hohen Nachweisempfindlichkeiten.

Eine Steigerung der Empfindlichkeit erreicht man, wenn man die Probelösung auf Filterpapier[7,10] oder auf sonstige Unterlagen[2] aufbringt und nach dem Trocknen den Eindunstrückstand zur Messung bringt. Allerdings lassen sich so nur kleine Flüssigkeitsmengen auf einfachem Wege verarbeiten, um eine Zunahme der Fleckengröße zu vermeiden. Bei Verwendung von Ionenaustauschmembranen[3,5,15] oder nach vorheriger Fällung und Abfiltrieren der Niederschläge[12] lassen sich auch bei Verarbeitung größerer Probemengen noch eng begrenzte, für empfindliche Messungen geeignete Präparate herstellen.

Eine andere, allgemein anwendbare Möglichkeit liegt in der Verwendung von Reagenspapieren, bei denen das zu bestimmende Ion unter bestimmten Bedingungen in einem kleinen Fleck gefällt wird und dann in konzentrierter Form zur röntgenfluorimetrischen Messung gebracht

* IX. Mitteilung: diese Z. **177**, 420 (1960).

werden kann. Die Möglichkeit der Trennung fällbarer von nicht fällbaren Ionen, ist ein weiterer Vorteil dieser Reagenspapiere, so daß unter Umständen Matrixeinflüsse gleichzeitig anwesender Fremdsubstanzen herabgesetzt werden können. Da bei den zu erwartenden geringen Meßeffekten und dem verhältnismäßig hohen Untergrund der Fehler der Zählrohrmessung recht hoch sein kann, ist es zweckmäßig, zur Beurteilung der Genauigkeit der Bestimmung diesen zumindest abzuschätzen.

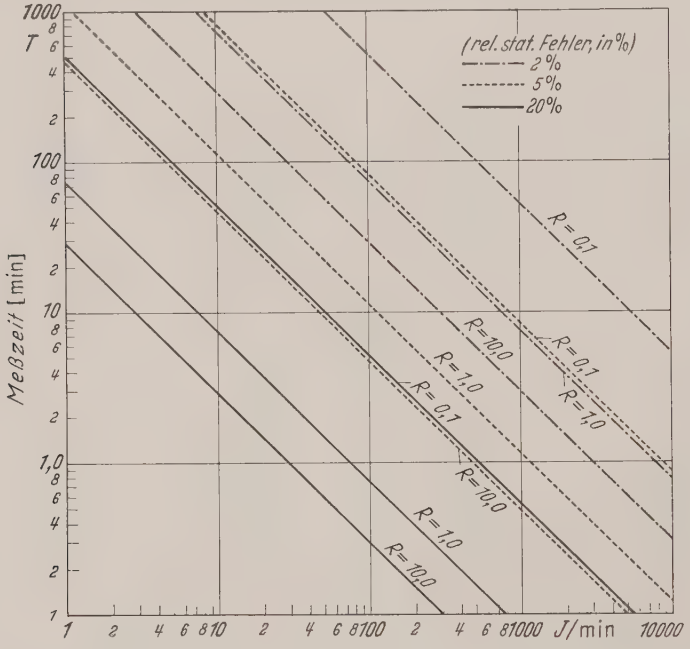


Abb. 1. Meßzeit (T) als Funktion der Impulsfrequenz (I) bei verschiedenen statist. Fehlern

Die Berechtigung der statistischen Behandlung röntgenfluorimetrischer Messungen darf auch bei kleineren Intensitäten als gesichert angesehen werden[14]. Es lassen sich daher zur Ermittlung dieser Meßfehler die bei Zählrohrmessungen allgemein üblichen statistischen Rechenregeln heranziehen.

Für den mittleren statistischen Fehler (M_I) einer aus zwei Einzelmengen I_1, I_2 (= Impulsfrequenzen) zusammengesetzten Differenzmessung I ($I = I_1 - I_2$) gilt bekanntlich[11] $M_I = \pm \sqrt{\frac{I_1}{T_1} + \frac{I_2}{T_2}}$ (1).

Setzt man $I_2 = U$ (Untergrund) und $I_1 = I + U$ so geht Gl. (1) über in $M_I = + \sqrt{\frac{I + U}{T_1} + \frac{U}{T_2}}$ (2). Mit $T_1 = T_2$ und $\frac{I}{U} = R$ (Verhältnis Meßeffekt zu

Untergrund) erhält man für den relativen statistischen Fehler $\left(f = \frac{M_I}{I}\right)$ $f = \sqrt{\frac{1 + 2/R}{I \cdot T}}$ (3) bzw. aufgelöst nach T (Meßzeit)

$$T = \frac{1 + 2/R}{f^2 \cdot I}. \tag{4}$$

Die graphische Darstellung der Abb. 1 zeigt T als Funktion von I für $f = 0{,}02$; 0,05 und 0,20. Aus ihr lassen sich bei gleichen Meßzeiten* für Untergrund und Analysenlinie bei vorgegebener Intensität der Probe die Meßzeit T für einen bestimmten statistischen Fehler der Messung** bestimmen. Durch Interpolation zwischen den einzelnen Fehlergeraden erhält man den statistischen Fehler bei vorgegebener Meßzeit. Die Wechselbeziehungen zwischen R, f und T gehen ebenfalls aus der Abbildung deutlich hervor.

Die Halogenokomplexe der Platinmetalle bilden nun mit Phosphonium- und Arsoniumsalzen Niederschläge[13] die zum Teil recht schwerlöslich sind und zu gravimetrischen Bestimmungen herangezogen werden können[1,8,9]. Auf geeigneten, mit diesen Reagentien getränkten Papieren, müssen daher kleine Mengen der fällbaren Elemente nach dem oben skizzierten Verfahren röntgenfluorimetrisch zu erfassen sein.

Über die Bestimmung von Osmiummengen im μg-Bereich soll hier ausführlich berichtet werden.

Experimenteller Teil

Lösungen der Platinmetalle. Es werden 2 n salzsaure Lösungen von $PdCl_2$, H_2IrCl_6, H_2PtCl_6, $RuCl_3$ und Na_2OsCl_6 mit 1—3 mg/ml benutzt. Die Bromkomplexe erhält man aus den Chloriden durch mehrmaliges Abrauchen mit 40%iger Bromwasserstoffsäure auf dem Sandbad. Die Vorratslösungen der Bromkomplexe sind zur Vermeidung von Hydrolyse stets 40%ig an HBr.

Reagentien. Tetraphenylarsoniumchlorid (TPA), Tetraphenylphosphoniumbromid (TPP), Benzyltriphenylphosphoniumchlorid (BTrP)***.

Herstellung der Reagenspapiere. Filterkarton und verschiedene Filterpapiere erwiesen sich wegen zu geringer Saugfähigkeit für Reagens- und Analysenlösungen als wenig geeignet. Brauchbar dagegen sind Filterschleimtabletten (Schl. & Sch., Nr. 292), die durch Eintauchen in 10%ige Reagenslösung (Wasser/Äthanol 1:1) und mehrstündiges Trocknen an der Luft präpariert werden. Man bereitet stets genügend Reagenspapier vor, um eine Versuchsreihe mit demselben Ansatz zu Ende bringen zu können.

Das Aufbringen der Analysenlösung und Vorbereitung der Präparate. So vorbereitete Filterschleimtabletten von 4×4 cm vermögen 0,5—1 ml Analysenlösung gut aufzunehmen, wenn man diese in der Mitte aus einer Pipette zulaufen läßt. Mit

* Für $R = 0{,}1$ und 10,0 sind für Untergrund und Analysenlinie eigentlich verschiedene Meßzeiten optimal (s. dazu [11] S. 136). Im Interesse einer einfachen Darstellung der Beziehung zwischen I, T, f und R wurde auf diese Berechnung verzichtet.

** Für $k = 1$ in $M = \pm k\sqrt{N}$. Für $k = 2$ (3) verdoppelt (verdreifacht) sich der statist. Fehler, bzw. bei gleichen Meßzeiten wird T vier (neun) mal größer.

*** Zur Darstellung siehe [4,8].

Mengen von 50 μg Os als Chlorid, bzw. 20 μg als Bromid entstehen scharfe Flecken von einigen Millimeter Durchmesser. Die Lösung wird stets auf die gleiche (genarbte) Seite der Filterschleimtabletten aufgegeben. Die 0,5 ml (bzw. 1 ml) Vollpipette mit nicht zu großer Öffnung wird dazu unter leichtem Druck auf die bereits markierte Mitte aufgesetzt. 0,5 ml sollen in 30—60 sec auslaufen. Auf Konstanz der Aufbringbedingungen ist zu achten. Zur Erleichterung des Aufbringens stellt man die Pipette in einem geeignetem Halter auf das Reagenspapier. Nach dem Aufbringen der Analysenlösung läßt man die Präparate entweder an der Luft (einige Stunden) oder im Trockenschrank bei 40—60° C (1 Std) trocknen. Nach dem Trocknen zerschneidet man die Tabletten in Stücke von 15 × 20 mm, die man in der Präparatehalterung für feste Stoffe (8 mm Blendendurchmesser) zur Messung bringen kann.

Wahl der Anregungs- und Meßbedingungen. Sämtliche Bestimmungen wurden mit dem Kristalloflexgerät 4 (Siemens) ausgeführt. Anregungsspannung und Heizstrom sind möglichst hoch zu wählen und betrugen bei der benutzten W-Röhre 40 kV und 40 Milliamp.

Sonstige Einstellung des Goniometers: Schlitzrasterspalte 0,15°; Eintrittsblendenschieber 4 mm ⌀, Austritts- und Zählrohrblende je 6 mm. Zur Zählung der Impulse stand ein Kryptonzählrohr und ein Scintillationszähler zusammen mit dem großen Strahlungsmeßgerät 1 GS (Siemens) zur Verfügung. In Tab. 1 sind die mit den verschiedenen Meßanordnungen erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 1. *Vergleich der verschiedenen Zählanordnungen*

Zählbedingungen	I/min/μg Os	I_2(Impulse/min)	Zählzeiten (min) T für			
			$f = 2\%$		$f = 5\%$	
			1 μg	10 μg	1 μg	10 μg
Kryptonzählrohr	30	250	1470	22,1	235	3,5
Szint. Zähler diff. Diskr.	80	300	264	5,5	42,2	0,9
Szint. Zähler integraler Diskr.	150	1200	283	3,5	45,5	0,6

Die für die statistische Genauigkeit nach Gl. (4) (siehe S. 23) erforderlichen Zählzeiten sind also besonders bei kleinen Mengen erheblich von der Zählanordnung abhängig. Am geeignetsten scheint die Verwendung des Scintillationszählers mit integraler Diskriminatorschaltung (600 V Betriebsspannung, Impulshöhe 10 V, Abschwächer 4), der daher für alle weiteren Messungen benutzt wurde.

Wahl der Os-Linien. Von den empfindlichen Os-Linien scheidet die $L\alpha_1$ Linie aus, da sie durch die starke und apparativ bedingte $CuK\alpha_1$ gestört wird. Die schwächere $L\beta_1$ Linie liegt bei Verwendung eines LiF-Analysators bei 34° 34′. Die Goniometerjustierung ist öfters zu überprüfen. Zur Berücksichtigung des Untergrundes genügt es, bei den benutzten relativ schwachen Präparaten die etwa 20′ vom Linienmaximum liegende Impulsfrequenz beim gleichen Präparat zu messen. Allen Messungen liegt die so erhaltene Differenz der Impulsfrequenzen zugrunde. Um Fehler durch Schwankungen in den Arbeitsbedingungen der Apparatur auszuschließen, ist es empfehlenswert, täglich vor Beginn und Ende der Messungen einen Os-Standard zu vermessen, der aus einem in der oben angegebenen Weise mit etwa 50 μg Os hergestelltem Präparat besteht, das, mit einer dünnen Schicht Zaponlack überzogen, längere Zeit haltbar ist.

Einfluß der Säurekonzentration. Die Säurekonzentration bei der Fällung des Osmiums beeinflußt die Löslichkeit der Osmiumverbindung und die des Reagenses. Während erstere mit steigender Acidität anwächst, fällt letztere ab. Die Fällung des Osmiums ist aber von der in der Lösung und auf dem Reagenspapier vorhandenen Reagensmenge abhängig, so daß beide Faktoren die Fleckengröße und damit das Meßergebnis beeinflussen.

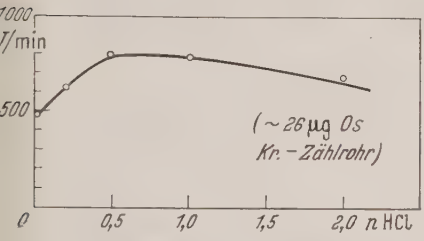


Abb. 2. Abhängigkeit von der Acidität: Osmiumchlorid-Benzyltriphenylphosphoniumpapier

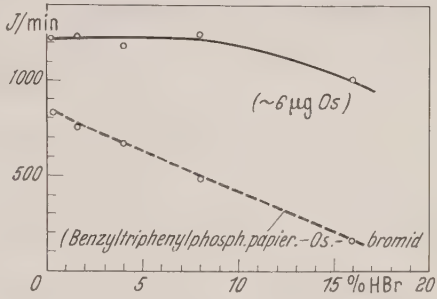


Abb. 3. Abhängigkeit von der Acidität: Osmiumbromid-TPA-Papier

Bei der praktischen Ausführung zeigt sich, daß für jedes Reagenspapier der günstigste Aciditätsbereich experimentell zu ermitteln ist. In Abb. 2 sind diese Verhältnisse für das Triphenylbenzylphosphoniumpapier gezeigt. Die Intensität der Os-Linie nimmt anfangs stark zu, um nach kurzem, nahezu konstantem Verlauf (0,5—1,0 n HCl) wieder abzufallen. Für TPA-Papier in bromwasserstoffsauren Lösungen liegen die Verhältnisse günstiger, hier bleibt die Intensität der Os-Linie über einen weiten Bereich der HBr-Konzentration konstant (Abb. 3).

Fehler der röntgenfluorimetrischen Messung. Den Anteil des Meßfehlers (ausgedrückt durch die Standardabweichung[6]) der durch Inkonstanz der Brennbedingungen der Röhre sowie der Zählungsbedingungen gegeben ist, kann man durch mehrmaliges Auszählen des gleichen Präparates ohne Veränderung der Präparatehalterung und der Goniometereinstellung ermitteln (Meßreihe I). Läßt man zwar die Präparatehalterung unverändert, stellt aber vor jeder Messung erneut auf das Maximum der Os-Linie ein, so erhält man die Werte der Meßreihe II, aus denen der Fehler der Goniometereinstellung hervorgeht. Bei unveränderter Goniometereinstellung mit jeweils vor jeder Messung neu eingelegtem Präparat ausgeführte Messungen (Meßreihe III) geben den Fehler, der durch die mangelnde Reproduzierbarkeit der Präparatehalterung hinzukommt.

Tabelle 2. *Fehler der röntgenfluorimetrischen Messung*

Meßreihe	Mittelwert $\overline{M}$ ($n = 20$)	Standardabweichung s	$V^* = s/\overline{M}$
I	6536	± 670	± 1,03
II	6422	± 984	± 1,53
III	6507	± 989	± 1,52

Präparat 57,5 µg Os auf BTrP-Papier; Meßzeit 1 min.

* Relative Standardabweichung (Varianz, siehe [6]).

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der 3 Meßreihen mit jeweils 20 Messungen zusammengefaßt. Der Gesamtfehler der Einzelmessung dürfte sich aus den Fehlern der Meßreihen II und III zusammensetzen und etwa ± 1,5—2% betragen. Er ist also verhältnismäßig hoch.

Ergebnisse

1. Eichkurven

a) Salzsaure Lösungen. Da die Niederschläge des Chloroosmations mit Benzyltriphenylphosphoniumchlorid recht schwer löslich sind, wurde dieses Reagens für die Bestimmung des Osmiums in salzsauren Lösungen

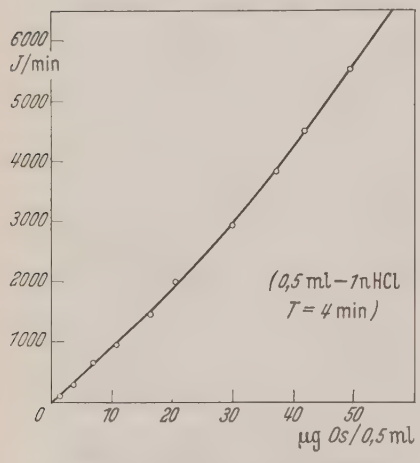


Abb. 4. Eichkurve (Osmiumchlorid-Benzyltriphenylphosphoniumpapier)

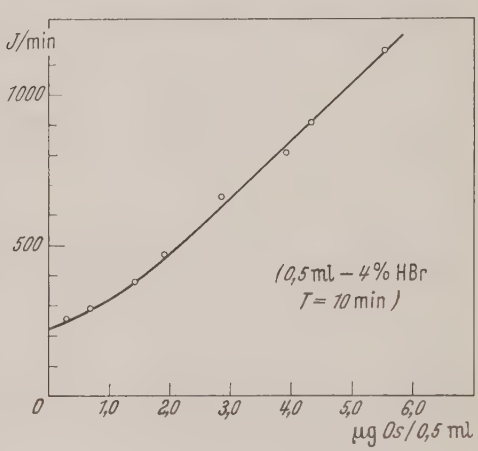


Abb. 5
Eichkurve (Osmiumbromid-TPA-Papier)

herangezogen. Die Eichkurve (Abb. 4) wird mit 1 n salzsauren Lösungen erhalten. Jeder Punkt der Eichkurve stellt den Mittelwert zweier Messungen (aus zwei Präparaten) dar. Die Eichkurve steigt bei höheren Os-Gehalten etwas an. Für Bestimmungen unter 0,5 µg Os/ml ist das Reagens unbrauchbar (siehe Tab. 3, Nr. 4).

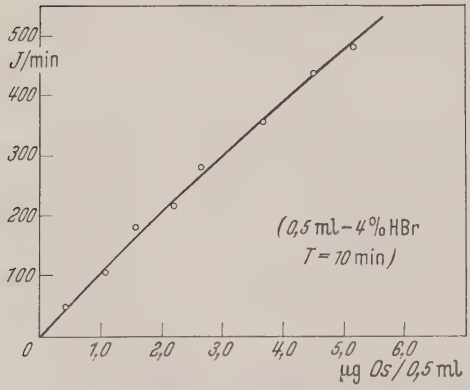


Abb. 6. Eichkurve (Osmiumbromid-TPP-Papier)

b) Bromwasserstoffsaure Lösungen. Für die Bestimmung des Osmiums aus bromwasserstoffsauren Lösungen ist dieses Reagens allerdings wenig geeignet, da das entstehende schwerlösliche Benzyltriphenylphosphoniumbromid die Reagenskonzentration so stark herabsetzt, daß das Osmium nicht mehr in einem scharfen Fleck gefällt wird. Mit zunehmender HBr-Konzentration wird der Durchmesser der Flecken größer, gleichzeitig nimmt die Intensität der Osmiumlinie erheblich ab (siehe Abb. 3).

Gut brauchbar dagegen sind für bromwasserstoffsaure Osmiumlösungen TPA- und TPP-Papier. Eine Eichkurve für TPA zeigt Abb. 5. Sie geht nicht durch den Nullpunkt, da die Os $L\beta$-Linie von der starken As $K\alpha_1$-Linie besonders bei schwachen Intensitäten beeinträchtigt wird.

Mit TPP-Papier und Osmiumbromidlösungen erhält man eine leicht gekrümmte, durch den Nullpunkt gehende Eichkurve (Abb. 6). Beide Reagentien sind zur Bestimmung des Osmiums bis herunter zu 0,3 μg geeignet.

2. Genauigkeit des Verfahrens

Tab. 3 gibt einen Überblick über die erreichbaren Standardabweichungen der röntgenfluorimetrischen Bestimmung kleiner Os-Mengen. Dazu wurden jeweils von einer Osmiumlösung in der gleichen Weise neun

Tabelle 3. *Standardabweichungen der röntgenfluorimetrischen Os-Bestimmung*

Versuchsreihe Nr.	Verfahren	Os (μg/0,5 ml)	Mittelwert $\overline{M}$ (*I*/min)	Standardabweichung *s*	V($^s\overline{M}$)%	*T* (min)	*R*
1	BTrP/Chloride	44,7	4792	± 229	± 3,8	4	3,6
2	BTrP/Chloride	30,0	3121	± 168	± 5,4	4	2,4
3	BTrP/Chloride	9,6	989,0	± 53,6	± 5,4	4	0,83
4	BTrP/Chloride	1,5	88,4	± 24,6	± 27,8	10	0,07
5	TPA/Bromide	6,5	1012	± 49,9	± 4,9	4	0,51
6	TPA/Bromide	2,3	526,8	± 23,5	± 4,3	10	0,31
7	TPA/Bromide	1,3	417,4	± 39,6	± 9,5	10	0,22
8	TPP/Bromide	6,0	564,0	± 33,5	± 6,0	10	0,46
9	TPP/Bromide	2,7	278,9	± 21,0	± 7,5	10	0,24

Präparate hergestellt und gemessen. Für Mengen bis zu 5 μg ist die relative Standardabweichung etwa ± 5%. Sie wird bei kleinen Mengen naturgemäß größer. Der hohe Fehler der Versuchsreihe 4 zeigt, daß Triphenylbenzylphosphoniumpapier zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Os nicht geeignet ist. Zur Abschätzung der statistischen Fehler gemäß Abb. 1 enthält die Tabelle noch die Werte für *T* und *R*.

3. Die Bestimmung des Osmiums neben den übrigen Platinmetallen und Neutralsalzen

Über den Einfluß der übrigen Platinmetalle und verschiedener Neutralsalze geben die Werte der Tab. 4 Aufschluß. In salzsaurer Lösung werden bekanntlich außer Osmium noch Pd, Pt und Ir^{IV} gefällt. Kleinere Mengen dieser Elemente sind bei der Bestimmung des Osmiums ohne Einfluß auf das Meßergebnis (Nr. 5—7); größere Mengen verändern dagegen die Ausbildung des Fällungsflecks, so daß zusammen mit dem gleichfalls stärker werdenden Matrixeffekt abweichende Meßergebnisse, meist Minuswerte, erhalten werden. Die nicht fällbaren Elemente Rhodium und Ruthenium

sind auch in größeren Mengen ohne Einfluß (Nr. 1—4, 8, 9). Es ist aber notwendig, nach dem Aufbringen der Analysenlösung auf das Reagenspapier noch mit 0,2 ml einer 0,04 m wäßrigen Reagenslösung nachzuwaschen. Die Vergleichsproben mit reinen Osmiumlösungen müssen dann in der gleichen Weise hergestellt werden.

Tabelle 4. *Die Bestimmung des Osmiums neben den übrigen Platinmetallen und Neutralsalzen*

Nr.	Zusatz/0,5 ml	geg. Os (μg/0,5 ml)	= *I*/min	gef. Os (*I*/min)	Abweichung	Verfahren
1	50 μg Ru	35 μg	3482	3480	— 2	BTrP/Chlorid
2	50 μg Ru	35 μg	3482	3587	+ 105	BTrP/Chlorid
3	200 μg Ru	32 μg	3231	3332	+ 101	BTrP/Chlorid
4	160 μg Ru	32 μg	3231	3243	+ 12	BTrP/Chlorid
5	20 μg Ir^{IV}	32 μg	3231	3265	— 66	BTrP/Chlorid
6	50 μg Pt	32 μg	3231	3120	— 111	BTrP/Chlorid
7	20 μg Pd	32 μg	3231	3225	— 106	BTrP/Chlorid
8	200 μg Ru + 50 μg Rh	42,5 μg	4489	4537	+ 48	BTrP/Chlorid
9	200 μg Ru + 50 μg Rh	42,5 μg	4489	4446	— 43	BTrP/Chlorid
10	10 μg Ru	3,2 μg	324	292	— 32	TPP/Bromid
11	37 μg Ru	3,2 μg	324	341	+ 17	TPP/Bromid
12	150 μg Ru	3,2 μg	324	224	— 100	TPP/Bromid
13	10 mg NaCl	32 μg	3231	3246	+ 15	BTrP/Chlorid
14	50 mg NaCl	32 μg	3231	3528	+ 297	BTrP/Chlorid
15	15 mg KBr	8,0	705	689	— 14	TPP/Bromid
16	50 mg KBr	8,0	705	600	— 95	TPP/Bromid

In bromwasserstoffsauren Lösungen werden alle Platinmetalle mehr oder weniger vollständig gefällt. Für die Störung der Osmiumbestimmung gilt das Gleiche wie in salzsauren Lösungen. Ruthenium, das als Störelement am häufigsten auftreten kann (besonders nach der gemeinsamen Abtrennung als Tetroxyde), ist in kleinen Mengen ohne Einfluß auf die Os-Bestimmung (10). Größere Mengen führen dagegen zu erheblichen Unterbefunden an Osmium (Nr. 10—12).

Neutralsalze beeinträchtigen in kleinen Mengen die Osmiumbestimmung nicht (Nr. 13, 15). Größere Mengen an NaCl führen zur Ausbildung eng begrenzter, kleinerer Fällungsflecke unter gleichzeitiger Erhöhung der Impulszahl (Nr. 14). Größere Gehalte an KBr in bromwasserstoffsauren Lösungen setzen dagegen die Impulszahl erheblich herab (Nr. 16).

4. Die Bestimmung der übrigen Platinmetalle

Ebenso wie Osmium sind Pd, Ir^{IV}, Pt und (bedingt) Ruthenium auf geeigneten Reagenspapieren röntgenfluorimetrisch bestimmbar. Tab. 5 zeigt die dabei erreichbaren Empfindlichkeiten. Zum Vergleich sind die der Os-Bestimmung mit aufgeführt. In der letzten Spalte ist der zu den

angegebenen Empfindlichkeiten gehörende optimale Aciditätsbereich der Analysenlösung angegeben. Man sieht, daß Pd (Chlorid) und Ru (Bromid) nur in ganz schwach sauren Lösungen bestimmbar sind, was

Tabelle 5. *Empfindlichkeit der röntgenfluorimetrischen Bestimmung der Pt-Metalle*

Element	Linie	Reagens-papier	Anion	Empfindlichkeit* I/min/μg	optimaler Aciditätsbereich
Os	Lβ1	BTrP	Chlorokomplex	116	0,5— 1 n HCl
Os	Lβ1	TPP	Bromokomplex	96	1 — 4% HBr
Os	Lβ1	TPA	Bromokomplex	160	1 —10% HBr
Ru	Kα1	TPA	Bromokomplex	38	< 1% HBr**
Pd	Kα1	BTrP	Chlorokomplex	149	< 0,2 n HCl**
Pd	Kα1	TPP	Bromokomplex	62	8 —12% KBr
Pt	Lα1	BTrP	Chlorokomplex	130	0,2— 0,5 n HCl
Pt	Lα1	TPP	Bromokomplex	38	8 —15% HBr
Ir	Lα1	BTrP	Chlorokomplex	194	0,2— 0,5 n HCl

* Aus höheren Intensitäten berechnet.
** Leichtlösliche Niederschläge, zum Teil unvollständige Fällung.

die Anwendbarkeit des Verfahrens für die praktische Analyse erheblich einschränkt. Rhodium wird stets unvollständig gefällt und ist daher auf diese Weise nicht zu bestimmen.

Zusammenfassung

Nach Fällung auf geeigneten, mit Phosphonium- und Arsoniumsalzen getränkten Reagenspapieren sind noch 0,5 μg Osmium in 0,5—1 ml Lösung röntgenfluorimetrisch bestimmbar. Die Arbeitsbedingungen und Genauigkeit des Verfahrens werden angegeben. Auf die Möglichkeit der Bestimmung von Pt, Pd und Ir nach dem gleichen Verfahren wird hingewiesen.

Literatur

[1] Bode, H.: diese Z. **133**, 95 (1951). — [2] Cavanagh, M. B.: U.S. Naval Res. Rep. 4528, 1955; vgl. Anal. Abstr. **4**, 2494 (1957). — [3] Grubb, W. T., u. P. D. Zemany: Nature (London) **176**, 221 (1955); vgl. diese Z. **150**, 198 (1956). — [4] Horner, L., u. H. Hoffmann: Angew. Chem. **68**, 433 (1956). — [5] Horton, W. S., u. W. D. Moak: U.S. Atomic Energy Com. Rep. KAP vgl. -M-WSH4, 1954; Anal. Abstr. **6**, 3935 (1959). — [6] Kaiser, H., u. H. Specker: diese Z. **149**, 46 (1956). — [7] MacNevin, W. M., u. E. A. Hakkila: Analyt. Chemistry **29**, 1019 (1957); vgl. diese Z. **160**, 302 (1958). — [8] Neeb, R.: diese Z. **177**, 20 (1960). — [9] Neeb, R.: diese Z. **177**, 420 (1960). — [10] Pfeiffer, H. G., u. P. D. Zemany: Nature (London) **174**, 397 (1954). — [11] Schmeiser, K.: Radioaktive Isotope, **1957**, S. 131. — [12] Smith, A. P., u. F. S. Grimaldi: Survey Bull. **1006**, 125 (1954). — [13] Willard, H. H., u. G. M. Smith: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 186, 269 (1939). — [14] Zemany, P. D., H. G. Pfeiffer u. H. A. Liebhafsky: Analyt. Chemistry **31**, 1776 (1959); vgl. diese Z. **176**, 124 (1960). — [15] Zemany, P. D., W. W. Welbon u. G. L. Gaines jr.: Analyt. Chemistry **30**, 299 (1958); vgl. diese Z. **164**, 433 (1958).

Priv.-Doz. Dr. Rolf Neeb, Mainz, Joh. Joachim Becher-Weg 24,
Institut für anorganische Chemie und Kernchemie der Universität

Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Sodium Alizarin-3-Sulphonate as a Chromotropic Reagent

Part I

Composition and Stability of the Tungsten(VI) Chelate

By

SAMIR K. BANERJI* and ARUN K. DEY

With 7 Figures in the Text

(Received September 12, 1960)

Hydroxyanthraquinone dyes are known to produce coloured chelates with metal ions. Alizarin and its derivatives have found application as colorimetric reagents in analysis. Sodium alizarin-3-sulphonate is a well known reagent for aluminium. The presence of two hydroxyl groups in α- and β-positions to the quinoid oxygen makes the reagent very suited for forming metal chelates, while the presence of a sulphonate group adds reactivity to the molecule.

In recent communications from these laboratories, a detailed study of this reagent, commonly known as Alizarin Red S (abbreviated as ARS) has been made. MUKHERJI and DEY[11] reported that the dye behaves as a colloidal electrolyte and suggested that colorimetric and other physico-chemical measurements should be carried out with extremely dilute solutions, where the dye displays the characteristics of a true solution. They[13] also reported the formation of coloured complexes of various metals with this compound. In further communications, they were able to utilise this reagent for the colorimetric determination of uranium[15] and of copper[9] on a micro-scale.

DEY et al have also carried out a detailed investigation of the composition of metal chelates involving Alizarin Red S and have studied the chelates of copper[10], lead[12], thorium[4], hafnium[2] and chromium[3]. In another communication[14] the structures of the chelates with bivalent metals have been discussed. It may be mentioned that in spite of some literature available on the colorimetric applications of this reagent, a systematic work on the stability and composition of these metal chelates is lacking. However, the work on alizarin and alizarin sulphonate chelates, by LIEBHAFSKY and WINSLOW[7], RAGHAVA RAO and coworkers[16] and LARSEN and HIROZAWA[6] must be mentioned, though these workers mainly concerned themselves with a consideration of the structure of the chelates.

* Present address: Department of Chemistry, Meerut College, Meerut (India).

For the investigation of coloured chelates, the method of continuous variation[5] has been very popular, and in spite of criticisms of the method, it is agreed that the method is reliable when spectrophotometric measurements are done[18]. A convenient method for the determination of the stability of coloured chelates has been described by ANDERSON et al.[1], based on the comparison of solutions having identical intensity of colour, i.e. the same absorbance. The limitation of the method, is however, that both the interacting solutions must be colourless. MUKHERJI and DEY[8] modified the method and applied it successfully to systems where one of the reactants is coloured. Their method therefore has greater applications in the study of coloured complexes.

It has now been observed that tungsten(VI) yields a red coloured complex with sodium alizarin-3-sulphonate, and the colour reaction is very sensitive to dilute solutions. Thus, the reagent shows promise of being useful for colorimetric determination of tungsten. Before studying the details of the method of determination of tungsten, it was thought necessary to investigate the composition and stability of the metal chelate formed in solution and this paper records our results on the study of the system, by the spectrophotometric method.

Experimental

Materials. E. Merck sample of sodium tungstate, $Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28\ H_2O$ was dissolved in water without further purification. The solution was standardised by gravimetric method by estimating tungsten as oxide. For the sake of convenience, the concentration has been expressed in molarity in terms of Na_2WO_4. A solution of BDH reagent grade sodium alizarin-3-sulphonate was prepared and standardised by estimating the sulphur content. All solutions were prepared in double distilled water free from carbon dioxide and fresh solutions were employed to minimise effects due to hydrolysis.

Spectrophotometric Measurements. A Unicam SP 500 spectrophotometer was used. It was operated by a Dorans Mains Unit working on 220 V/50 cycles single phase stabilised a.c. mains. The measuring cells were of glass and were of 1 cm thickness, supplied with the instrument. The experiments were performed in a thermostatically controlled air conditioned room at $25 \pm 1°$ C. The individual solutions and the mixtures were kept in a Townson and Mercer precision bath maintaining $25 \pm 0.01°$ C. The mixtures were allowed to stand for 30 minutes in the thermostat, before measurements, to attain equilibrium.

p_H Measurements. The p_H of the solutions were measured using Leeds and Northrup p_H indicator operated on 220 V/50 cycles single phase stabilised a. c. mains. The scale was caliberated by phthalate buffer and was periodically checked before and after measurements.

Results

Nature of Complexes Formed. The method of VOSBURGH and COOPER[17] was adopted. Mixtures containing varying proportions of sodium tungstate and Alizarin Red S were prepared and the absorbance was measured at different wave lengths. The results are plotted in Fig. 1. It may be seen therefrom that the maximum absorption of the reagent lies

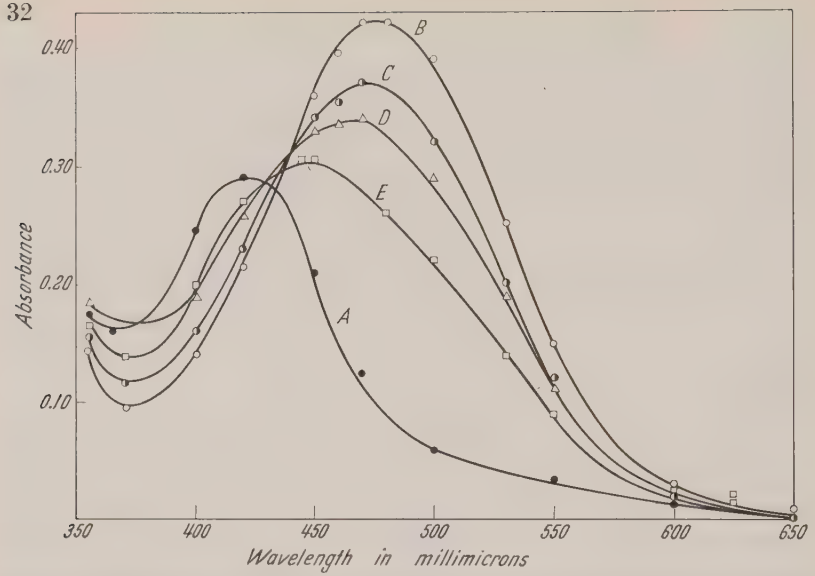


Fig. 1. Absorption spectra studies of mixtures of sodium tungstate and sodium alizarin-3-sulphonate. Curve A reagent $1.0 \cdot 10^{-4}$ M; Curve B: $c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ M, $p = 1$; Curve C: $c = 0.5 \cdot 10^{-4}$ M, $p = 2$; Curve D: $c = 0.33 \cdot 10^{-4}$ M, $p = 3$; Curve E: $c = 0.25 \cdot 10^{-4}$ M, $p = 4$

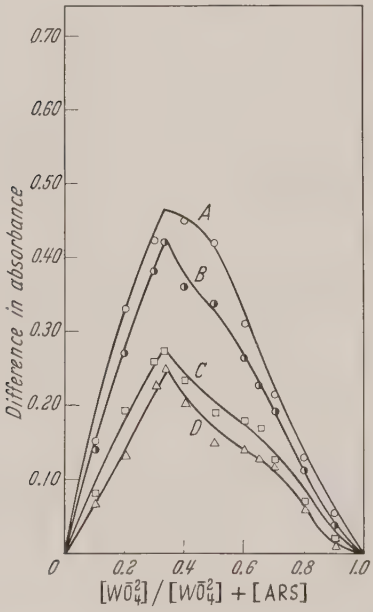


Fig. 2

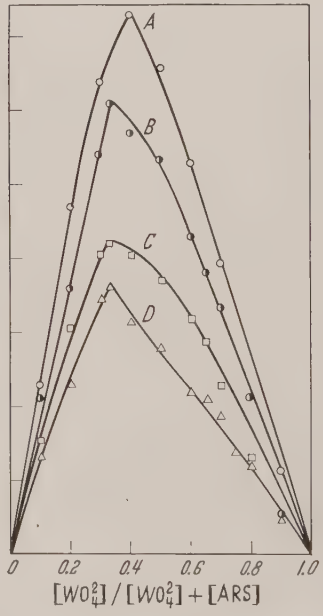


Fig. 3

Fig. 2. Determination of the composition from absorption spectra studies of equimolecular solutions, at 450 nm ($p = 1$). Curve A: $c = 4.00 \cdot 10^{-4}$ M; Curve B: $c = 3.33 \cdot 10^{-4}$ M; Curve C: $c = 2.50 \cdot 10^{-4}$ M; Curve D: $c = 2.00 \cdot 10^{-4}$ M

Fig. 3. Determination of the composition from absorption spectra studies of equimolecular solutions, at 470 nm ($p = 1$). Concentrations the same as in Fig. 2.

at 420 nm, as shown by curve A. In curves B, C and D, where the proportion of metal: chelating agent are respectively 1:1, 1:2 and 1:3, λ_{max} lies at 470 nm. In curve D, however, where the reagent is in large excess the λ_{max} shows a small shift. It may be concluded that only one complex with λ_{max} at 470 nm is formed between tungsten(VI) and the reagent.

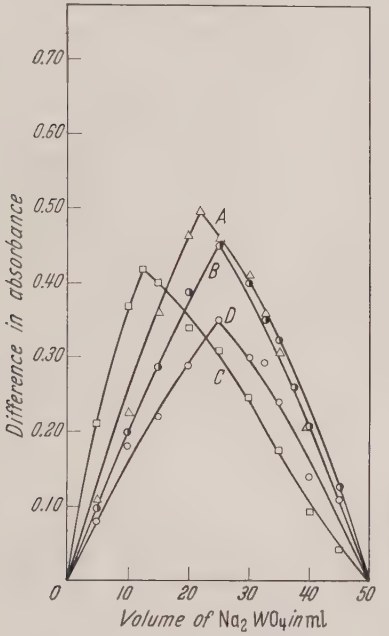


Fig. 4

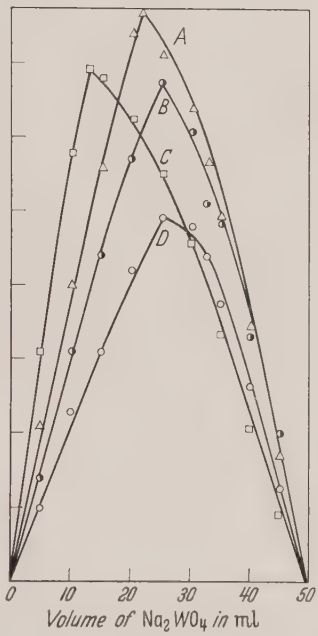


Fig. 5

Fig. 4. Determination of the composition from absorption spectra studies of non-equimolecular solutions, at 450 nm. Curve *A*: $c = 3.33 \cdot 10^{-4}$ M, $p = 1.5$; Curve *B*: $c = 2.50 \cdot 10^{-4}$ M, $p = 2.0$; Curve *C*: $c = 5.00 \cdot 10^{-4}$ M, $p = 0.67$; Curve *D*: $c = 2.00 \cdot 10^{-4}$ M, $p = 2.0$

Fig. 5. Determination of the composition from absorption spectra studies of non-equimolecular solutions, at 470 nm. Concentrations the same as in Fig. 4

Stoichiometry of the Components. The composition was determined by the method of continuous variation, total volume being kept at 50 ml. A large number of experiments using both equimolecular and non-equimolecular solutions were employed. The measurements were done at two wave lengths, 450 and 470 nm. This was necessary to show conclusively that only one complex is formed and to get the correct information of the composition. Some of the typical results are plotted in Fig. 2—5. In the figures, the absorbance difference between the mixture and the chelating agent (tungstate ions are colourless) is plotted against composition of the mixtures. The p_H values of the mixtures were between 4—6, and it was ascertained beforehand that the colour of the reagent is not affected by this change in p_H.

In the legends to the figures, c represents the concentration of Na_2WO_4 and $p = c'/c$, c' being the concentration of Alizarin Red S.

Influence of p_H on the Stability of the Chelate. The absorbance of mixtures containing $1.25 \cdot 10^{-4}$ sodium tungstate and $2.5 \cdot 10^{-4}$ Alizarin Red S of various p_H, were measured at different wave lengths. Fig. 6 shows that the λ_{max} is at 470 nm between p_H 3.55 to 6.0, showing that the chelate is stable in this range of p_H.

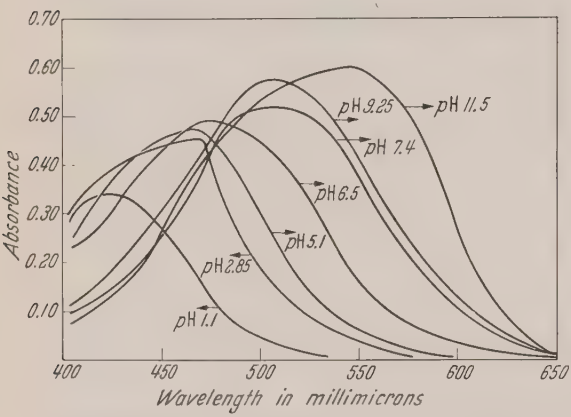


Fig. 6. Influence of p_H on absorbance. $c = 1.25 \cdot 10^{-4}$ M, $p = 2$

Conclusion

The Table records the conclusions on the composition of the chelate, as arrived at from an examination of Figs. 2—5. It is seen that the ratio metal : chelating agent is 1 : 2.

Table

Fig.	Curve	$c \cdot 10^4$ (M)	p	Wave length (nm)	Peak occurs at volume of Na_2WO_4 solu. (ml)	Composition of the chelate W^{VI} : ARS
2	*A*	4.00	1.0	450	16.7	1:2
	B	3.33	1.0	450	16.7	1:2
	C	2.50	1.0	450	16.7	1:2
	D	2.00	1.0	450	16.7	1:2
3	*A*	4.00	1.0	470	16.7	1:2
	B	3.33	1.0	470	16.7	1:2
	C	2.50	1.0	470	16.7	1:2
	D	2.00	1.0	470	16.7	1:2
4	*A*	3.33	1.5	450	21.4	1:2
	B	2.50	2.0	450	25.0	1:2
	C	5.00	0.67	450	12.5	1:2
	D	2.00	2.0	450	25.0	1:2
5	*A*	3.33	1.5	470	21.4	1:2
	B	2.50	2.0	470	25.0	1:2
	C	5.00	0.67	470	12.5	1:2
	D	2.00	2.0	470	25.0	1:2

For the calculation of the stability we have evaluated the apparent formation constant from absorbance data. The method of continuous

variation is used with equimolecular solutions (total volume 50 ml) and the absorbance of the mixtures measured at 470 nm. The observed absorbance (not the difference as in Figs. 2—5) was plotted against $[M]/[M]+[Ke]$ (where $[M]$ is the concentration of tungsten and $[Ke]$ that of Alizarin Red S). Since tungstate ions are colourless, the colour

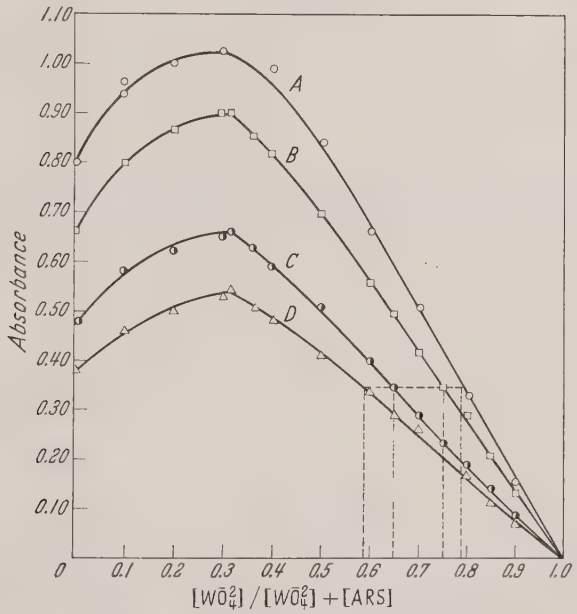


Fig. 7. Determination of formation constant from absorption spectra data, at 470 nm. Concentrations the same as in Fig. 2

of the mixture is due to the reagent and the chelate. With the progressive addition of metal ions, $[Ke]$ decreases and in the descending protions of the curves, where $[M]$ is in large excess, the whole of the reagent may reasonably be assumed to be bound up in the complex. Thus, in these regions of the curves, the contribution of the free chelating agent to the absorbance of the mixture is negligible. The observed absorbance, therefore, is due to the colour of the chelate alone. In Fig. 7, where we have four different concentrations of the interactants, as represented by the curves A, B, C and D, where the absorbance is the same, (say 0.35), the amounts of the chelate formed are the same.

In an equilibrium of the type as in this case,

$$M + 2\,Ke \rightleftharpoons M\,(Ke)_2$$

the formation constant K is given by:

$$K = \frac{x}{(a-x)\,(b-2x)^2} \qquad (1)$$

where x = the concentration of the chelate at equilibrium, and a and b are respectively the initial concentrations of the metal and the reagent. Taking two concentrations of a and b, where the absorbance is the same, i.e., the same value of x, we have

$$K = \frac{x}{(a_1 - x)(b_1 - 2x)^2} = \frac{x}{(a_2 - x)(b_2 - 2x)^2} \qquad (2)$$

$$\text{or } 4x^2[(a_1 + b_1) - (a_2 + b_2)] + x[(b_2^2 - b_1^2) + 4(a_2 b_2 - a_1 b_1)] + (a_1 b_1^2 - a_2 b_2^2) = 0$$

$$x = \{-[(b_2^2 - b_1^2) + 4(a_2 b_2 - a_1 b_1)] \pm \sqrt{[(b_2^2 - b_1^2) + 4(a_2 b_2 - a_1 b_1)]^2 - 16[(a_1 + b_1) - (a_2 + b_2)](a_1 b_1^2 - a_2 b_2^2)}\} / \{8[(a_1 + b_1) - (a_2 + b_2)]\} \qquad (3)$$

Thus, x can be calculated from two values each of a and b from (3). Substituting the values in (1), K may be known. From a knowledge of K, the free energy of formation ΔF° can be calculated with the help of the relation:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K$$

the terms having their usual meaning.

In the system investigated here the value of log K at 25° C works out to be 7.83 $\pm$ 0.16 and ΔF° is found to be $-$ 10.79 $\pm$ 0.24 kcals at the same temperature.

Summary

The formation of a red coloured chelate between sodium tungstate and sodium alizarin-3-sulphonate has been reported. The chelate is stable between p_H 3.55—6.0 and has λ_{max} at 470 nm. The composition of the chelate is metal:reagent 1:2. The value of log K at 25° C is 7.83 $\pm$ 0.16 and ΔF° at the same temperature is $-$ 10.79 $\pm$ 0.24 kcals.

References

[1] Anderson, R. C., and S. E. Turner: J. Amer. chem. Soc. **70**, 1195 (1948); **71**, 909 (1949). — Foley, R. T., and R. C. Anderson: J. Amer. chem. Soc. **71**, 912 (1949). — [2] Banerji, S. K., and A. K. Dey: communicated. — [3] Banerji, S. K., and A. K. Dey: J. Indian chem. Soc., communicated. — [4] Banerji, S. K., and A. K. Dey: J. Sci. Ind. Res. (India), in course of publication. — [5] Job, P.: C. R. Acad. Sci. **180**, 928 (1925); Ann. Chemie (10), **9**, 113 (1928); (11) **6**, 97 (1936). — [6] Larsen, E. M., and S. T. Hirozawa: J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 198 (1956). — [7] Liebhafsky, H. A., and E. H. Winslow: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1776 (1938). — [8] Mukherji A. K., and A. K. Dey: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 324 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **165**, 134 (1959). — [9] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: Bull. chem. Soc. Japan **31**, 521 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **167**, 280 (1959). — [10] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: J. Indian chem. Soc. **34**, 461 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **162**, 118 (1958). — [11] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: Kolloid-Z. **158**, 147 (1958). — [12] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: Proc. nat. Acad. Sci. India **26A**, 20 (1957). — [13] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: Proc. nat. Acad. Sci. India, **26A**, 242 (1957). — [14] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: Vijñana Pari. Anu. Patrika, **1**, 23 (1958). — [15] Mukherji, A. K., and A. K. Dey: Z. analyt. Chem. **160**,

98 (1958). — [16] Sarma, D. V. N., and Bh. S. V. Raghava Rao: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 142 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 238 (1956). — [17] Vosburgh, W. C., and G. R. Cooper: J. Amer. chem. Soc. **63**, 437 (1941). — [18] Woldbye, F.: Acta chem. scand. **9**, 299 (1955).

Dr. Arun K. Dey, Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Das UV-Absorptionsspektrum von in einer Polyäthylenflasche während mehrerer Tage aufbewahrtem redestilliertem Wasser zeigt nach R. Delhez[1] bei 270 nm ein Maximum, obwohl die Flasche schon Jahre hindurch zur Aufbewahrung von redestilliertem Wasser benutzt worden war. Das gleiche in Glasgefäßen aufbewahrte Wasser zeigte keine abnormale Absorption. Der Zusatz kleinster Mengen Wasserstoffperoxyd (0,6 ppm) verringert das abnormale Absorptionsmaximum. Verf. nimmt an, daß die Erscheinung nicht für jedes Polyäthylen zutrifft, empfiehlt aber die Beachtung dieser möglichen Fehlerquelle.

[1] Chemist-Analyst **49**, 20—21 (1960). Inst. Chimie, Univ. de Liège (Belgien).

R. Ellmer

Über die Bestimmung der Isotopenverteilung in Lithium durch Neutronenaktivierung berichtet R. F. Coleman[1]. Die Methode beruht darauf, daß durch Bestrahlung mit thermischen Neutronen über die Reaktionen $^{6}Li(n,t)^{4}He$ und $^{16}O(t,n)^{18}F$ aus ^{6}Li ^{18}F gebildet wird, dessen Positronen über die Annihilationsstrahlung durch γ-Koindizenzmessung in einem Positronen-Zähler nach J. W. Weale[2] gemessen werden können. — *Arbeitsweise.* In Quarzröhrchen (80 mm lang, 2 mm ⌀) werden jeweils 0,1 ml der zu untersuchenden LiOH-Lösung eingeschmolzen und diese zusammen mit zwei gleichartigen Röhrchen, die LiOH-Lösung mit bekanntem ^{6}Li-Gehalt enthalten, im Reaktor 30 min bei einem Fluß von 10^{12} n · cm^{-2} · sec^{-1} bestrahlt. Ein aliquoter Teil der bestrahlten Lösung wird abgenommen, unter der Infrarotlampe auf einem dünnen Kunststoff-Film eingetrocknet und die Aktivität des Präparates im Positronenzähler gemessen. Den Gesamt-Li-Gehalt der untersuchten LiOH-Lösung bestimmt man durch Titration mit 1 n Salzsäure. — Besondere Beachtung ist einer guten Oberflächenreinigung und -siliconierung der Quarzröhrchen zu schenken, da der Verf. durch spektrographische Prüfung zeigen konnte, daß der benutzte Quarz etwa 20 ppm Li enthält. Weitere Untersuchungen ergaben, daß bei den benutzten verdünnten Lösungen die Selbstabschirmung der Li-Proben bei der Neutronenbestrahlung vernachlässigbar ist. Die Konzentrationen einiger Elemente, die als Verunreinigungen einen Fehler $> 1\%$ im Ergebnis hervorrufen, werden angegeben. Einige Analysenbeispiele zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den durch Neutronenaktivierung und den durch massenspektrometrische Messungen erhaltenen Ergebnissen.

[1] Analyst **85**, 285—288 (1960). U. K. A. E. A., Atomic Weapons Res. Establ., Aldermaston, Berks. (England). — [2] J. Sci. Instruments **35**, 297 (1958).

K. H. Neeb

Über Versuche zur papierchromatographischen Auftrennung von Natriumtartrathaltigen Gemischen von Kupfer, Cadmium, Kobalt und Nickel mit 50%igem Äthanol als Laufmittel berichten E. J. Singh und A. K. Dey[1]. Binäre

Mischungen dieser Elemente (außer Co—Ni) lassen sich trennen, solange höchstens 0,3—0.6 Äq. Natriumtartrat je Mol Metallionen vorhanden sind. Bei ternären und quarternären Gemischen gelingt nur die Abtrennung des Kupfers (ausgenommen Co-Cd-Cu, die bei Zusatz von 0,481 Äq. Tartrat getrennt werden können.)

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 146—149 (1960). Chem. Labs., Univ. of Allahabad (Indien). H. Hartkamp

Über die Verwendung von α,β-Dioximinoacetoacet-o-chloranilid als Fällungsmittel zur Kupfer- und Nickelbestimmung berichten J. S. Dave und A. M. Talati[1]. Das Reagens wird aus Acetoacet-o-choranilid dargestellt[2]. Die Arbeitsvorschrift ist die gleiche wie bei den früher veröffentlichten Bestimmungen[3]. Es wird eine 1%ige äthanolische Lösung des Reagenses verwendet. Die Niederschläge haben die Zusammensetzung $MeC_{20}H_{18}O_6N_6Cl_2$ (Me = Cu oder Ni). Im Falle von Kupfer ist die Fällung braun, beim Nickel gelb gefärbt. Die Umrechnungsfaktoren sind: für Cu = 0,1109; für Ni = 0,1033. Vollständig werden die Fällungen nur in folgenden p_H-Bereichen: für Cu = p_H 2,1—8,9; für Ni: p_H 4,4—9,4. Bei p_H 6—7 stören folgende Ionen nicht: Cu-Bestimmung: K^+, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Br^-, Cl^-, SO_4^{2-}; Ni-Bestimmung: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Cl^-, J^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Acetat.

[1] J. Indian chem. Soc. **37**, 40—42 (1960). Univ. Baroda (Indien). — [2] Dave, J. S., u. A. M. Talati: Current. Sci. **26**, 326 (1957). — [3] Dave, J. S., u. A. M. Talati: J. Indian chem. Soc. **36**, 302, 735, 830 (1959); vgl. diese Z. **175**, 62 (1960); **177**, 79, 278 (1960). R. Ellmer

Über die Steigerung der Genauigkeit der Volhardschen Silbertitrationsmethode durch Einsatz von Neophanglasbrillen hat W. Prinz[1] Untersuchungen angestellt. Die Berechnung der Helmholtz-Farbmaßzahlen der Farbe vor und nach dem Farbumschlag mit und ohne Neophanglasbrillen ergibt, daß die gelbe Neophanglasbrille mit 50% Absorption die besten Genauigkeitsverbesserungen ermöglichen muß. Dies trifft tatsächlich zu, wie die statistische Auswertung von 300 Testtitrationen zeigt. Bei Verwendung der Brille sinkt die mittlere quadratische Streuung der Titrationsergebnisse von 1,1 auf 0,5 bzw. von 2,8 auf 0,6‰ Feinsilber. Die Verbesserungen mit einer Wahrscheinlichkeit von über 99% sind signifikant. Mit der graublauen Neophanglasbrille mit 50% Absorption ist — ebenfalls in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen — nur eine geringe Verbesserung der Titrationsgenauigkeit zu erzielen.

[1] Glastechn. Ber. **33**, 224—227 (1960). Degussa Frankfurt a. M.
A. Kurtenacker

Die Reaktionen zwischen Phenanthrolin einerseits und Gold-, Platin- bzw. Palladiumchloridlösungen haben M. Bobtelsky und M. M. Cohen[1] *heterometrisch* untersucht. Die Verff. erhielten bei der Titration mit 0,01 m Phenanthrolinlösung in *rhodanid*haltigen Lösungen Fällungen folgender Zusammensetzungen: [P = Phenanthrolin] *Au*: bei p_H 1: Au_2P_1; bei p_H 7: AuP_2; *Pt*: bei p_H 1: PtP_2; bei p_H 7: keine Fällung; *Pd*: bei p_H 1: $Pd\,P_3$; bei p_H 7: Pd_2P_3. In *chlorid*haltigen Lösungen: *Au*: bei p_H 1: AuP; bei p_H 7: Au_2P; *Pt*: keine Fällungen; *Pd*: bei p_H 1: Pd_2P_3; bei p_H 7: Pd_2P_3. Wurden die Titrationen umgekehrt, also mit den Metallchloridlösungen (0,008 m H_2PtCl_6 bzw. 0,022 m $PdCl_2$ in 0,2 n Salzsäure bzw. 0,01 m $HAuCl_4$ in 0,1 n Salzsäure) als Maßlösungen ausgeführt, so erhielten die Verff. in *rhodanid*haltigen Lösungen Fällungen folgender Zusammensetzungen: *Au*: bei p_H 1: AuP; bei p_H 7: AuP_2; *Pt*: bei p_H 1: PtP_2; bei p_H 7: keine Fällung; *Pd*: bei p_H 1: PdP_3; bei p_H 7: Pd_2P_3. In *chlorid*haltigen Lösungen: *Au*: bei p_H 1: AuP; bei p_H 7: Au_2P;

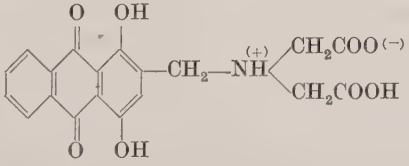
Pt: bei p_H 1 und 7 keine Fällungen; *Pd*: bei p_H 1: Pd_2P_3; bei p_H 7: Pd_2P_3. Die Verff. weisen darauf hin, daß diese Titrationen sich zur Bestimmung der Metalle eignen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 485—495 (1960). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel). KLAUS BRODERSEN

Radiometrische Mikrobestimmungsmethoden von Beryllium und Wismut mit radioaktiv markierter Kobalthexaminlösung beschreiben I. DEMA, I. GĂINAR und T. NĂCUTIU[1]. Die als Fällungsreagens dienende, etwa 2%ige Lösung von $[^{60}Co(NH_3)_6]Cl_3$ hat eine Aktivität von etwa 10000 Imp./min je Milligramm Co. Die Aktivität wird bestimmt, indem man etwa 0,1 ml der Lösung auf eine in einem kleinen Plexiglastrichter mit Siebboden befindliche Scheibe Blaubandfilter aufbringt, im Vakuum unter der Infrarotlampe eintrocknen läßt und mit dem Geiger-Müller-Zähler mißt. — *Zur Bestimmung von Beryllium* versetzt man die zu untersuchende Lösung, die 0,5—0,005 mg Be je Milliliter enthält, mit gepulvertem Ammoniumcarbonat in kleinen Anteilen, bis sich der zunächst gefällte Niederschlag von basischem Berylliumcarbonat gerade wieder löst (ein Überschuß ist zu vermeiden). Die klare Lösung wird unter Rühren und Reiben der Gefäßwände mit der radioaktiven Hexaminlösung tropfenweise versetzt, bis davon ein Überschuß von 0,5—1 ml je Milliliter Probelösung vorhanden ist. Nach 15 min, während welcher wiederholt stark gerührt wird, filtriert man durch ein Blaubandfilter in dem oben erwähnten Plexiglastrichter, wäscht zunächst 4—5mal mit 60%igem Äthanol, das 1—2 Tr. konz. inaktive $[Co(NH_3)_6]Cl_3$-Lösung enthält, dann 2—3mal mit 96%igem Äthanol, trocknet unter der Infrarotlampe und mißt die Radioaktivität wie oben angegeben. Man findet: mg Be = 0,3060 I/I_0, wenn I die Radioaktivität des Niederschlages in Imp./min und I_0 die Radioaktivität der Reagenslösung in Imp./min/mg Co bedeuten. 0,3060 ist das Verhältnis der Atomgewichte 2 Be:Co. (Der Niederschlag hat die Zusammensetzung: $[(H_2O)_2Be_2(CO_3)_2(OH)_3][Co(NH_3)_6] \cdot 3\,H_2O$)[2]. — *Zur Wismutbestimmung* fällt man die etwa 0,5 n salzsaure Lösung der Probe, die 0,5 bis 0,01 mg Bi je Milliliter enthält, mit der radioaktiven Reagenslösung unter Rühren, läßt 1—2 Std (bei kleinen Bi-Mengen über Nacht) stehen, filtriert und behandelt weiter wie oben. Die Anzahl mg Bi ergibt sich zu 3,5460 I/I_0. (3,5460 ist das Verhältnis der Atomgewichte Bi:Co. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $[BiCl_6][Co(NH_3)_6]$).

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 291—293 (1960) [Rumänisch]. (Mit dtsch. Zus.-(fass.) — [2] PIRTEA, TH., u. G. MIHAIL: diese Z. **159**, 205 (1958).
A. KURTENACKER

Für die komplexometrische Calciumbestimmung haben S. STANKOVIANSKY, V. PODANÝ, F. JASINGER und P. MAJER[1] in *N,N-Dicarboxymethyl-aminomethyl-chinizarin* (I) einen neuen metallochromen Indicator gefunden, der sich durch einen scharfen Farbumschlag



I

von Hellblau zu intensivem Blauviolett) im Äquivalenzpunkt auszeichnet und der sich besonders für die Ca-Titration in konzentrierten Lösungen (bis zu 1200 mg Ca^{2+}/100 ml Lösung) eignet, wo die bisher bekannten Indicatoren versagen. Zur Herstellung des Indicators durch Kondensation von Iminodiessigsäure mit

Chinizarin in Gegenwart von Formaldehyd wird ähnlich verfahren wie bei der Darstellung der sog. Metallphthaleine[2] (genaue Arbeitsvorschrift vgl. Original). Der Indicator ist in Wasser schwer, in Aceton sehr leicht löslich. Die Indicatorkomplexe mit Calcium sind bei $p_H < 12$ rosa, bei $p_H > 12$ hellblau gefärbt. Die Calciumtitration wird durch Mg, Ba, Mn, Fe, Cu und Phosphat gestört, doch können die störenden Einflüsse von Mn und Fe (bis zu 8 mg Mn^{2+} bzw. 10 mg Fe^{3+} je 100 ml Lösung) durch Zugabe von Triäthanolamin und der störende Einfluß von Cu (bis zu 48 mg Cu^{2+}/100 ml Lösung) durch Zusatz von KCN beseitigt werden. Pb^{2+}, Hg^{2+}, Sn^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Cd^{2+}, Ag^{+}, As^{3+}, Co^{2+}, Tl^{+} und Ni^{2+} in kleineren, K^{+}, Na^{+}, Cl^{-}, NO_3^{-}, SO_4^{2-}, $C_2H_3O_2^{-}$, CrO_4^{2-} auch in größeren Mengen, beeinträchtigen die Ca-Bestimmung nicht. In Anwesenheit von Strontium ergibt die Titration die Summe Sr + Ca. — *Ausführung.* Die zu titrierende Lösung wird mit Wasser zu einem Volumen von etwa 100 ml verdünnt, mit 5—6 ml 2 n NaOH-Lösung und etwa 0,01 g Indicatorgemisch (Indicator + KCl im Gewichtsverhältnis 1:100) versetzt und unter stetem Rühren mit 0,1 n ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag Hellblau → intensiv Blauviolett titriert.

[1] Chem. Zvesti **14**, 265—274 (1960) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Bratislava (ČSR). — [2] Anderegg, G., H. Flaschka, R. Sallmann u. G. Schwarzenbach: Helv. chim. Acta **37**, 113 (1954); vgl. diese Z. **143**, 297 (1954). M. Hřivnáč

Die komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium mit potentiometrischer Endpunktsanzeige beschreiben F. Šťáfelda und J. Říhová[1]. Verff. benutzen eine J-förmige Quecksilberelektrode[2] und eine gesätt. Kalomelelektrode; beide sind mittels einer elektrolytischen Brücke aus gesätt. Kaliumnitratlösung verbunden. Bei der Quecksilberelektrode darf nur die Quecksilberoberfläche mit der Untersuchungsflüssigkeit in Berührung kommen. — *Bestimmung von Calcium oder Magnesium.* Man stellt die Lösung mit ammoniakalischem Puffer auf p_H 8,5—9,0 ein und gibt 1 Tr. 0,1 m Quecksilberkomplexonatlösung [aus 0,1 m Quecksilber(II)-nitratlösung und 0,1 m ÄDTA-Lösung] zu. Bei einem Volumen von 20 ml lassen sich 8 mg Ca und 5 mg Mg mit 0,1 m ÄDTA-Lösung, Mengen herab bis zu 0,08 mg Ca und 0,05 mg Mg mit 0,01 m ÄDTA-Lösung titrieren. Mit abnehmendem Gehalt steigt der Fehler, bei Ca bis zu 1,56%, bei Mg bis zu 5,7%. — *Bestimmung von Calcium neben Magnesium.* Aus der Probelösung wird das Magnesium durch Zugabe von 8 ml gesätt. Diammoniumhydrogenphosphatlösung und 4 ml ammoniakalischer Pufferlösung ausgefällt. Die Lösung wird einige Minuten gerührt und dann mit einem Überschuß von ÄDTA-Lösung versetzt. Hierauf wird 1 Tr. 0,1 m Quecksilberkomplexonatlösung zugesetzt, auf etwa 20 ml verdünnt und mit Calciumnitratmaßlösung zurücktitriert. Die Bedingungen für die Ausfällung von Magnesium müssen nicht denen der gravimetrischen Magnesiumbestimmung entsprechen. Je nach den vorliegenden Mengen wird entweder mit 0,1 oder 0,01 m Maßlösungen gearbeitet. Im Konzentrationsbereich von 10^{-2} bis $5 \cdot 10^{-4}$ m Ca^{2+} ist die Bestimmung selbst bei 20fachem Magnesiumüberschuß ausreichend genau. Die Kationen der Schwermetalle und der Erdalkalien stören. Die höchstens zulässige Fluoridionenkonzentration ist 0,1 m. Das Verfahren ist besonders zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in *Trinkwässern* geeignet. Die hier auftretenden Anionen stören selbst in erheblichen Überschüssen nicht.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1444—1449 (1960). Techn. Hochsch. f. Chemie, Prag (ČSR). — [2] Polčin, J.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **22**, 1057 (1957); Chem. Listy **51**, 168 (1957); vgl. diese Z. **158**, 456 (1957). R. Ellmer

Mikrobestimmung von Calcium in Gegenwart von Magnesium. A. B. Gilbert[1] modifiziert das komplexometrische Bestimmungsverfahren für Calcium mit Calcon als Indicator nach G. P. Hildebrand und C. N. Reilley[2] für den Ultramikro-

bereich. Als Indicator ist hier *1-(1-Hydroxy-2-naphthylazo)-5-nitro-2-naphthol-4-sulfonsäure* (Natriumsalz), das später als mit *Eriochromschwarz T* identisch erkannt wird[3], besser geeignet als Calcon. Obwohl bei der Makrobestimmung Eriochromschwarz T bei p_H 12—13 keine befriedigenden Resultate ergeben hat[2], zeigt es bei den hier zu bestimmenden geringen Mengen in kleinem Volumen und dünner Schicht einen scharfen Umschlag und gute Ergebnisse. Es werden 10^{-2} μg Ca in einem Titriervolumen von 40 μl mit einer Genauigkeit von 1% bestimmt. In Testanalysen beträgt die größte Abweichung von den erwarteten Werten 4%. Die Arbeitsweise ist die gleiche wie früher[2]. Man titriert aus einer 100 μl-Bürette mit 0,0002 n ÄDTA-Lösung (die Lösung wird wöchentlich aus einer 0,02 n Lösung hergestellt). Für 40 μl Probelösung sollen 1,75 $\pm$ 0,25 μl Diäthylamin-Pufferlösung (man erhält so p_H 12 bis 13) und 5 $\pm$ μl Indicatorlösung (0,4%ig in Methanol) verwendet werden. Die verhältnismäßig große Indicatormenge beeinflußt die Genauigkeit der Bestimmung nicht, während bei Calcon, das hier ebenfalls in so hoher Konzentration angewendet werden müßte, um eine brauchbare Färbung zu erzielen, falsche Werte erhalten werden.

[1] Nature (London) **183**, 888 (1959). — [2] Analyt. Chemistry **29**, 253 (1957); vgl. diese Z. **158**, 284 (1957). — [3] Gilbert, A. B.: Nature (London) **183**, 1754—1755 (1959). Margot Zimmermann

Über die Trennung von Strontium und Calcium durch Ionenaustausch in Gegenwart von ÄDTA berichten O. B. Budevski und N. Krasnobaeva[1]. Der Reaktionsmechanismus wird erörtert und der optimale p_H-Wert bestimmt. — *Arbeitsweise.* 2—3 ml der zu untersuchenden Lösung mit 0,3—3 mg Strontium werden mit 25 ml 0,02 m ammoniakalischer ÄDTA-Lösung versetzt und der p_H-Wert wird auf 5,1 $\pm$ 0,1 eingestellt. Nach Durchlaufen einer Austauschersäule von 100 mm Höhe und 9 mm ⌀, gefüllt mit Wofatit F in NH_4-Form (Korngröße 0,10—0,25 mm; Fließgeschwindigkeit 2 ml/min) wird mit 150—180 ml 0,02 m ammoniakalischer ÄDTA-Lösung (p_H 5,1 $\pm$ 0,1) nachgewaschen. Calcium bleibt in Lösung, während Strontium auf der Säule festgehalten wird. Es wird dann mit 20 ml 0,1 m ammoniakalischer ÄDTA-Lösung von p_H 10 eluiert. Die Trennung gibt noch bei einem 100-fachen Überschuß an Calcium befriedigende Ergebnisse.

[1] Dokl. bolgar. Akad. Nauk **13**, 67—70 (1960) [Russisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Wissensch. Forsch.-inst. f. Metallurgie u. Anreicherung. Damjana Vukanović

Über die Trennung von Strontium, Calcium, Zink und Yttrium durch Chemochromatographie hat J. Takanaka[1] Untersuchungen angestellt. Als fixe Phase dient Viscoseseide ungefärbt oder mit zwei Arten von Azofarbstoffen [Japanol Brillant Blau 6 BK X (blau) und Benzo Fast Scarlet 4 BS (rot)] gefärbt. Von den verschiedenen Lösungsmittelgemischen (mobilen Phasen), die geprüft wurden, hat sich als wirksamstes ein Gemisch von 200 ml Isopropanol und 25 ml 80%iger Ammoniumthiocyanatlösung erwiesen.

[1] Jap. Analyst **8**, 419—422 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Hiroshima (Japan). A. Kurtenacker

Die flammenphotometrische Bestimmung kleiner Bariummengen ist nach Versuchen von M. Dzubay[1] bei der Wellenlänge um 7700 Å möglich. Mit einem Zeiss-Flammenphotometer und Filter K 77 sind Bestimmungen von 10^{-3} bis 10^{-2} Mol/l mit einem mittleren Fehler von 1,6% ausführbar. Calcium und Magnesium stören die Bestimmung; die Störung kann jedoch behoben werden, wenn man so viel Calcium- bzw. Magnesiumchlorid zugibt, daß deren Konzentration 2,5% beträgt. In diesem Fall beläuft sich der mittlere Fehler einzelner Bestimmungen auf 2,05%.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **22**, 65—68 (1960). Südungarische Landwirtschaftl. Versuchsanstalt, Szeged. J. Plank

Eine universell anwendbare Methode zur komplexometrischen Zinkbestimmung gründet E. HINTZSCHE[1] auf die Tatsache, daß Zink aus stark salzsaurer Lösung an Ionenaustauschern in der H-Form festgehalten wird, während die in Betracht kommenden Störstoffe die Säule durchlaufen. Als Austauscher dient Dowex 1×10 (200—400 mesh). Die Größe der Austauschersäule richtet sich nach dem Zinkgehalt. Bei einem Durchmesser von 20 mm, einer Fließgeschwindigkeit von etwa 3 ml/min und einer Arbeitstemperatur von 20° C werden von einer 30 mm hohen Säule bis 300 mg Zink, von einer 70 mm hohen Säule bis 1000 mg Zink festgehalten. Der Austauscher wird durch 150 ml 4 m Salzsäure in die H-Form gebracht. Die zinkhaltige Lösung soll 3—4 m an Salzsäure sein und kann große Mengen Natriumchlorid und geringe Mengen Sulfat enthalten. Die vom Austauscher nicht gebundenen Ionen werden mit 50 ml 1 m Salzsäure weggewaschen. Das Zink wird mit 50 ml 1 m Salpetersäure abgelöst, bei mehr als 300 mg Zink werden noch zusätzlich 50 ml Wasser benötigt. Das Verfahren wurde mit gutem Erfolg an der *Zinkbestimmung in Aktivkohle, Kieselgel, Lithopone, Zinkweiß, Kupfer-, Magnesium-* und *Aluminiumlegierungen* erprobt. Als Indicator bei der Zinktitration wird Eriochromschwarz T verwendet.

[1] Chem. Techn. **12**, 272—280 (1960). VEB Chem. Werke Buna, Schkopau.
R. ELLMER

Bei der Titration von Zink, Blei oder Wismut mit ÄDTA gegen Xylenolorange als Indicator erweist sich *Acetylaceton* nach W. Z. JABLONSKI und E. A. JOHNSON[1] als geeignetes Maskierungsmittel für störende Kationen. Vollkommen maskiert werden davon Fe^{3+}, Al^{3+}, Be^{2+}, Pd^{2+} und UO_2^{2+}, während Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cr^{3+} und Ti^{4+} nur teilweise maskiert werden. Kein Effekt tritt auf bei Zn^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Th^{4+}, Cd^{2+}, La^{3+}, Sn^{2+}, Bi^{3+} und Ce^{3+}. In stark saurer Lösung wird auch Molybdat maskiert; es läßt sich dann Wismut neben MoO_4^{2-} titrieren. — *Arbeitsvorschriften. Zink und Blei.* Bei Gegenwart von Be^{2+}, Pd^{2+} und Al^{3+} versetzt man 50 ml der neutralen oder schwach sauren Probelösung mit 2 ml 5 n Salpetersäure, 5 ml Acetylaceton und 5 g Hexamin, um den p_H-Wert 5—6 zu erzeugen. Dann titriert man mit 0,1 m ÄDTA-Lösung unter Zusatz von 5 Tr. einer 0,2%igen wäßrigen Lösung von Xylenolorange bis zum Umschlag von Weinrot nach Gelb. Enthält die Probelösung Eisen oder Uran, so versetzt man sie mit 2 ml 5 n Salpetersäure, einigen Tropfen 20%igem Wasserstoffperoxyd, 5 ml Acetylaceton und 5 g Hexamin. Anschließend extrahiert man mit 50 ml Nitrobenzol die Acetylacetonkomplexe, verdünnt auf 300 ml, gibt 1 ml Indicatorlösung hinzu und titriert, ohne die organische Schicht abzutrennen. — *Wismut neben Molybdat.* Man versetzt die stark saure Probelösung mit 5 ml Acetylaceton, schüttelt und läßt stehen, bis sich der Acetylaceton-Molybdatkomplex gebildet hat. Dann stellt man mit 5 n Natronlauge oder Ammoniak p_H 1—1,5 ein, gibt 1 ml Xylenolorangelösung hinzu und titriert mit 0,1 m ÄDTA-Lösung. Gegen Ende der Titration blaßt die Farbe aus. Man läßt daraufhin Alkalilauge zutropfen, bis die Lösung wieder rotorange wird, und führt die Bestimmung zu Ende.

[1] Analyst **85**, 297—299 (1960). Hopkin and Williams Ltd., Chadwell Heath, Essex (England).
G. DENK

Ein Titrationsverfahren von Quecksilber(II) mit Tetraphenyloborat (T) wird von A. HEYROVSKÝ[1] ausgearbeitet. Hg^{2+} reagiert in einer ersten Stufe mit T unter Bildung von löslichem Quecksilberphenylsalz, z. B. $4\,Hg(NO_3)_2 + Na[B(C_6H_5)_4] + 3\,H_2O = 4\,C_6H_5HgNO_3 + NaNO_3 + 3\,HNO_3 + H_3BO_3$, wobei je Mol Hg^{2+} 0,25 Mol T verbraucht werden. In einer zweiten Stufe entsteht dann aus dem Quecksilberphenylsalz und T unlösliches Quecksilberdiphenyl. Das Auftreten einer Trübung nach der ersten Stufe zeigt das Ende der Titration an. — Zn, Cu, Ba, Ni, Ca,

Fe, Co, Pb, Al und Bi stören in schwach saurer Lösung nicht. Cu, Zn, Mg, Ca, Mn und Ni können in acetatgepufferter Lösung mit ÄDTA maskiert werden. Kalium kann in 2—3facher, Silber nur in der halben Menge wie Hg vorliegen. Cl^-, Br^-, J^- und SCN^- stören, Hg^+ erschwert die Bestimmung. — *Ausführung.* Die neutrale, schwach saure (bis 0,05 n Salpeter- oder Perchlorsäure) oder acetatgepufferte Quecksilber(II)-lösung mit 5—50 mg Hg verdünnt man so, daß in 1 ml nicht mehr als 1 mg Hg vorliegt. Dann titriert man unter Rühren mit einer 0,02 m Lösung von T, deren Titer täglich kontrolliert werden muß, bis zum Auftreten einer Trübung von Quecksilberdiphenyl. 1 ml 0,02 m Maßlösung entspricht 16,0488 mg Hg.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 405—408 (1960). Univ. Prag (ČSR).

G. Denk

Über die Anwendbarkeit von Di(α-naphthyl)thiocarbazon als Reagens für Quecksilber(II) und Kupfer(II) berichtet S. Takei[1]. Für den Nachweis von Hg^{II} eignet sich das Reagens besser als Dithizon. Bei der quantitativen Bestimmung von Hg^{II} ist es empfindlicher als o,o′-Dimethyldithizon, eine Störung durch Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} usw. tritt nicht ein. Bei der quantitativen Bestimmung von Cu^{II} ist das Reagens empfindlicher und spezifischer als Dithizon. Im Vergleich zu o,o′-Dimethyldithizon ist es etwas weniger spezifisch.

[1] Jap. Analyst **9**, 294—298 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Dep. Appl. Chemistry, Fac. Engng., Tohoku Univ. (Japan). R. Ellmer

Bor. T. Yoshimori und T. Takeuchi[1] kritisieren das bisher übliche Verfahren von C. L. Luke[2] zur Bestimmung von weniger als 1 μg Bor in seinen Einzelheiten und weisen darauf hin, daß die Bestimmung durch die Gegenwart von Natriumsalzen und von Wasser beeinflußt wird. Verff. verbessern die Methode von L. Silverman und K. Trego[3] für Bormengen zwischen 0 und 1 μg und wenden sie erfolgreich für die *Borbestimmung in metallischem Uran* an; sie trennen dabei das Uran zuerst durch Kationenaustauscherharz ab und bestimmen danach das Bor.

[1] Jap. Analyst **9**, 354—359 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Naka-cho, Gifu and Univ. Nagoya (Japan). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1150 (1955); **30**, 1405 (1958); vgl. diese Z. **151**, 310 (1956); **168**, 147 (1959). — [3] Analyt. Chemistry **25**, 1264 (1953); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 439 (1956); vgl. diese Z. **145**, 54 (1955); **156**, 459 (1957). Liselott Johannsen

Aluminium. *Die Temperatur, die mindestens erforderlich ist, um Aluminiumoxid gewichtskonstant zu glühen*, wird von O. I. Milner und L. Gordon[1] untersucht. Aluminiumsalzlösungen werden mit Harnstoff oder Ammoniak in üblicher Weise gefällt. Der Niederschlag wird nach dem Filtrieren und Waschen bei Temperaturen zwischen 650 und 1200° C geglüht. Je nach den Fällungsbedingungen sind die bei 650° C geglühten Niederschläge um 3—19% zu schwer. Aber selbst die bei 1100° C geglühten, aus sulfathaltiger Lösung gefällten Bodenkörper haben noch ein Übergewicht von 0,6%. Erst beim Glühen bei 1200° C liegen die erhaltenen Werte innerhalb der Fehlergrenzen. — Versuche mit der Thermowaage bestätigten diese Ergebnisse. Um mit Sicherheit ein konstantes Gewicht zu erhalten, muß also Aluminiumoxid bei 1200° C geglüht werden.

[1] Talanta (London) **4**, 115—119 (1960). Socony Mobil Oil Comp., Inc., Paulsboro, N.J. und Case Inst. of Technol., Cleveland, Ohio (USA). G. Denk

Die spektralphotometrische Aluminiumbestimmung mit Brenzcatechinviolett (3,3′,4′-Trihydroxyfuchson-2″-sulfonsäure) von V. Suk und N. Malát[1] hat A. Anton[2] überprüft und festgestellt, daß die Genauigkeit der Methode 6% beträgt, daß bei p_H 5 1 Mol Al^{3+} 1,5 Mole des Farbstoffes bindet, daß bei p_H 5 und Verwendung

des Pyridinacetat-Puffers[1] bis zu 50 ppm Zn^{2+}, Mg^{2+} und Mn^{2+} nicht stören, daß aber über 2 ppm Fe^{3+}, Cu^{2+}, Bi^{3+} und Sn^{4+} zu Störungen Anlaß geben. Man photometriert bei 615 nm.

[1] Chemist-Analyst **45**, 30 (1956); vgl. diese Z. **154**, 137 (1957). — [2] Analyt. Chemistry **32**, 725—726 (1960). E. I. du Pont de Nemours a. Co., Inc., Wilmington, Del. (USA). KLAUS BRODERSEN

Die Extraktion und anschließende colorimetrische Bestimmung von Cer(IV) führen S. M. KHOPKAR und A. K. DE[1] mit *2-Thenoyltrifluoraceton* (TTA) in Benzol bei p_H 5,4 durch. Die Lichtabsorption der orangeroten Komplexverbindung wird bei 450 nm gemessen. Das Beersche Gesetz gilt von 3—40 μg Ce/ml; die Fehler betragen $\pm$ 2%. Ni, Bi, Al, Th, U^{VI}, Citrat, Tartrat und ÄDTA stören, nicht dagegen gleiche Mengen Ag, Mn, Cu und Co. Dreiwertiges Cer wird mit Dichromat und Bromat oxydiert. — *Ausführung.* Man stellt in der Probelösung, die 0,1—1 mg Ce^{IV} enthalten soll, mit 0,01 n Schwefelsäure oder 0,01 n Natronlauge p_H 5,4 ein (p_H-Meter) und versetzt mit 10 ml Pufferlösung (eine Lösung von 77 g Ammoniumacetat wird mit Essigsäure bis p_H 5,4 angesäuert und dann zum Liter verdünnt). Die Lösung schüttelt man 15 min mit 10 ml einer 0,15 m Lösung von TTA in Benzol, bringt die Benzolschicht in einen 25 ml-Meßkolben, wäscht die wäßrige Phase mit 5 ml Benzol, füllt die vereinigten Benzollösungen mit Benzol zur Marke auf und mißt innerhalb von 2 Std die Extinktion bei 450 nm gegen eine Blindlösung der Reagentien. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Liegt Cer(III) vor, so macht man die Lösung 0,1 n an $K_2Cr_2O_7$ und 0,2 n an $KBrO_3$, stellt p_H 5,4 ein und verfährt weiter wie oben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 478—480 (1960). Univ. Calcutta (Indien). G. DENK

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Thorium in Gegenwart von Zirkonium, Eisen, Lanthan, Uran und sonstigen Schwermetallen lehnen R. PŘIBIL und K. BURGER[1] an ihre Methode[2] an, bei der die Thorium-ÄDTA-Verbindung bei $p_H < 1$ zersetzt wird. Die freiwerdende Menge ÄDTA wird dann bei Anwesenheit von Xylenolorange als Indicator mit Wismutnitratlösung titriert. — *Arbeitsvorschrift.* Die 5—30 mg Thorium enthaltende Lösung wird je nach dem Zirkonium- bzw. Eisen(III)-Gehalt mit 10—20 ml 0,05 m bzw. 0,1 m ÄDTA-Lösung versetzt, mit 2 n Ammoniaklösung auf p_H 2—3,5 eingestellt (Universalindicatorpapier) und nach Zugabe von 3—4 Tr. 1%iger Xylenolorangelösung mit 0,05 bzw. 0,1 m Wismutnitratlösung von Citronengelb auf Rötlichviolett, bei Anwesenheit von Eisen von Gelb auf Orangegelb, titriert. Während der Titration und beim Endpunkt wird der p_H-Wert der Lösung einige Male mit 2 n Ammoniaklösung auf p_H 2—3,5 nachgestellt. Der genaue Endpunkt wird mit 0,01 m ÄDTA-Lösung bzw. Wismutnitratlösung eingestellt. Nun werden 1 g Natriumsulfat und 1—1,5 ml 2 n Salpetersäure zugegeben. Darauf wird mit 0,01 m Wismutnitratlösung titriert, bis die Farbe scharf von Gelb auf Rötlichviolett umschlägt. Verändert sich die Farbe während der Titration von Gelb nach Orangegelb, so müssen einige Tropfen 2 n Salpetersäure zugegeben werden. Der Fehler beträgt $\pm$ 1%. Zirkonium, Eisen, Lanthan, Uran und Magnesium stören nicht. Nickel und Kobalt stören erst, wenn ihre Menge 10—20% des Thoriumgehaltes übersteigt.

[1] Talanta (London) **4**, 8—12 (1960). Chem. Inst., Akad. Wiss. Prag (ČSR). — [2] PŘIBIL, R., u. K. BURGER: Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 204 (1959); vgl. diese Z. **174**, 147 (1960). R. ELLMER

Uran. *Die bekannten Methoden zur Uranabtrennung und -bestimmung* haben J. MINCZEWSKI, J. MALINOWSKI und T. JANKOWSKA[1] kritisch untersucht. Die Verff. berichten über die Ätherextraktion[1], die Trennung an einer Cellulosesäule[2,3,7], die

Carbonatmethode[4], die Essigester-Rhodanidmethode[5,6], das Tributylphosphat-Dibenzoylmethan-Verfahren[8,9] und die Redoxtitration mit Cer(IV)-sulfatlösung[10]. Nach den Untersuchungsergebnissen der Verff. erhält man beim Essigester-Rhodanid-Verfahren[5,6] stets zu niedrige Uranwerte, das Carbonatverfahren[4] verlangt große analytische Erfahrungen und versagt bei Anwesenheit von Al^{3+} oder PO_4^{3-}, das Ätherextraktionsverfahren[1] ist sehr zu empfehlen, die Redoxtitration läßt sich durch Anwendung von Vanadatlösung und Phenylanthranilsäure als Indicator verbessern, und bei Abwesenheit von Phosphat ist die Tributylphosphat-Dibenzoylmethan-Methode[8,9] allen anderen Verfahren vorzuziehen.

[1] Nukleonika (Warszawa) **5**, 115—122 (1960). Inst. Kernforschg., Poln. Akad. Wiss., Warschau (Polen). — Palej, P. N.: Int. Atom. Conf. Genf. P/629 (1955). — [2] Burstall, F. H., u. R. A. Wells: Analyst **76**, 396 (1951); vgl. diese Z. **137**, 34 (1952/53). — [3] Ryan, W., u. A. F. Williams: Analyst **77**, 293 (1952); vgl. diese Z. **139**, 117 (1953). — [4] Wódkiewicz, L.: Chem. Analit. (Warszawa) **3**, 789 (1958); vgl. diese Z. **171**, 292 (1959/60). — [5] Nitzel, C. A., u. H. A. de Sesa: Intern. Atom. Conf. Genf P/532 (1955). — [6] Jankowska, T., u. Z. Kalinowska: Ber. VNA/II-3-1 (1956), Inst. Kernfschg. Warschau. — [7] Foldzinska, A.: Ber. Z VIII/II-2-1 (1957), Inst. Kernfschg. Warschau. — [8] Francois, C. A.: Analyt. Chemistry **30**, 50 (1958); vgl. diese Z. **164**, 437 (1958). — [9] Malinowski, J., u. D. Dancewicz: Ber. A VIII/I-4-b (1958), Inst. Kernfschg. Warschau. — [10] Minczewski, J., u. St. Kolya: Chem. analit. (Warszawa) **3**, 467 (1958); vgl. diese Z. **172**, 128 (1960). Klaus Brodersen

1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) reagiert nach S. Shibata[1] mit *Uran* in ammoniakalischer Lösung unter Bildung eines tiefroten Niederschlages; dieser kann in Gegenwart von NaCl oder Na_2SO_4 mit Chloroform extrahiert werden, das Maximum der Absorption liegt bei 560 nm. Die Färbung ist stabil, das Beersche Gesetz wird befolgt. Bei Gegenwart von Uranspuren können diese ohne Abtrennung der anderen Metalle bestimmt werden, wenn starke Komplexbildner, wie ÄDTA oder Cyanide, zugesetzt werden. Der günstigste p_H-Bereich liegt zwischen 5,5 und 10,0. Bei $p_H > 8{,}0$ kann der Uran-Farbstoffkomplex durch Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff nur bei Zugabe von Natriumchlorid vollständig extrahiert werden. Die Anwesenheit von ÄDTA begünstigt die Farbentwicklung; so genügen 2—3 ml 0,1%ige PAN-Lösung bei Gegenwart von 0,5 mMol ÄDTA. Die durch Kupfer, Nickel und Quecksilber bedingte Störung der Reaktion wird durch Zugabe von Cyanid zur Komplexbildung vermieden. Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Nitrat, Carbonat, Acetat und Fluorid stören die Bestimmung nicht; dagegen stört Phosphat durch Ausfällung von Uranylphosphat, ebenso auch Zinn(IV)-chlorid. Doch kann Uran nach diesem Verfahren in Gegenwart vieler Schwermetalle, die andere colorimetrische Bestimmungen stören, bestimmt werden. Die Umsetzung mit PAN zur Bestimmung kleiner Mengen von Uran in Erzen und Legierungen wird zur Zeit untersucht. Die prozentuale Abweichung ist bei Gegenwart von 2,0 ppm Uran 1,17, bei 5,5 ppm Uran 0,82, bei 9,0 ppm Uran 0,93. — *Ausführung.* Eine Probe der schwach sauren oder neutralen Lösung, die 2—100 μg Uran enthält, wird mit 5 ml Ammoniumchlorid-Pufferlösung, 2 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung und 2,0 g Natriumchlorid versetzt, auf etwa 20 ml verdünnt, und der p_H-Wert, wenn nötig, mit Ammoniak auf 9,5—10,0 eingestellt. Dann fügt man 2 ml einer 0,1%igen methanolischen PAN-Lösung zu und läßt das Gemisch 5 min stehen; nach Zugabe von genau 10 ml Chloroform schüttelt man 1—2 min lang gut durch, zentrifugiert ab und mißt die Absorption bei 560 nm.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 479—484 (1960). Governm. Indust. Res. Inst. Nagoya (Japan). Liselott Johannsen

$7 \cdot 10^{-7}$ *bis* $2 \cdot 10^{-5}$ *Mole Uranylionen* lassen sich nach C. E. Meloan, P. Holkeboer und W. W. Brandt[1] *spektralphotometrisch* bei 380 nm bestimmen. Hierbei wird der 1:2-Komplex von Uranylion und *Benzhydroxamsäure* mit 1-Hexanol extrahiert. Stark oxydierende und stark reduzierende Stoffe stören die Bestimmung. Durch Zusatz von Reagensüberschuß lassen sich störende Oxydationen durch Ce^{4+} und andere kompensieren. — *Ausführung.* Zur nicht mehr als $5 \cdot 10^{-5}$ Mole Uran(VI) enthaltenden Probelösung setzt man 10 ml 0,1 m Benzhydroxamsäurelösung, verdünnt auf 50—100 ml, bringt den p_H-Wert mit 0,3 m Natronlauge auf 6,2 $\pm$ 0,1, extrahiert mit 25 ml 1-Hexanol, zentrifugiert (falls sich die Schichten nicht innerhalb von 5 min getrennt haben) und photometriert bei 380 nm gegen 1-Hexanol.

[1] Analyt. Chemistry (Easton, Pa.) **32**, 791—793 (1960). Dept. of Chemistry, Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA). Klaus Brodersen

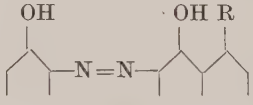
Noch 2µg Uran je Milliliter lassen sich *spektralphotometrisch* nach Extraktion mit 0,15 m *Theonyltrifluoroacetonlösung* in Benzol (TTA-Lösung) bestimmen, berichten S. M. Khopkar und A. K. De[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]. — *Arbeitsweise.* Man fügt zur 0,2—1,2 mg Uran enthaltenden Probelösung 10 ml Pufferlösung vom p_H 6 (siehe unten) und zur Maskierung anderer Kationen noch 2 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung, extrahiert 10 min lang mit 10 ml 0,15 m TTA-Lösung in Benzol und wäscht die wäßrige Phase mit 5 ml Benzol. Die Extrakte werden mit Benzol auf 25 ml aufgefüllt und bei 430 nm photometriert. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 2%. — *Pufferlösung* p_H *6.* Man löst 77 g Ammoniumacetat in Wasser, versetzt mit Essigsäure bis p_H 6 und füllt zum Liter auf.

[1] Analyst **85**, 376—379 (1960). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). — [2] Chem. Ind. **1959**, 291. Klaus Brodersen

Zur Uranbestimmung in gepulverten, festen Proben verwendet A. E. Korvezee[1] die *Gamma-Scintillations-Spektrometrie.* Verf. vermißt die Intensität der Gammastrahlung zwischen 60 und 95 KeV und eicht die Apparatur mit Proben bekannten Urangehaltes. Die gemessenen Imp./min sind dem Urangehalt der Proben direkt proportional, wenn radioaktives Gleichgewicht zwischen den natürlichen Uran-Isotopen und deren Tochter-Nukliden herrscht, d. h. daß keine Thoriumabtrennung innerhalb der letzten $5^1/_2$ Monate vorgenommen wurde. — *Zur Thoriumbestimmung* eignet sich das Verfahren nicht, da nur Proben, die mindestens 14 Jahre im radioaktiven Gleichgewicht nicht gestört worden sind, sich zur Messung heranziehen lassen.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 617—621 (1960). Techn. Univ., Delft (Niederlande). Klaus Brodersen

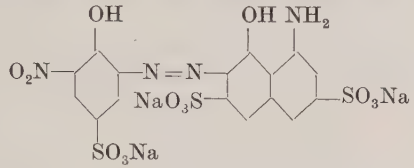
Gallium. *Farb- und Fluorescenzreaktionen von Gallium mit einer Reihe von Azofarbstoffen* untersuchen I. M. Korenman, F. R. Šejanova und S. D. Kušin[1]. Die Farbstoffe enthalten die Atomgruppierung



(R = NH_2, OH oder H)

Die Störungen in Gegenwart von Elementen, die ähnliche Reaktionen geben, werden bei wechselnden p_H-Werten verfolgt und die Ergebnisse in Tabellen zusammengefaßt. Das Verhältnis von Gallium zu Farbstoff in der Verbindung mit Gallion[2] ist als

1:3 bestimmt worden. Zur Titration von Gallium mit ÄDTA werden Gallion (I), Palatinchromgrün (II) und der Farbstoff III als Indicatorstoffe empfohlen. — *Analysenvorschrift.* 1 ml der Lösung mit 250—350 μg Gallium wird mit 1 ml Pufferlösung (p_H 2 für die Indicatoren I und III; p_H 3 für II) und 1 Tr. 0,1%iger wäßriger Farbstofflösung versetzt. Es wird auf 60—70° C erhitzt und in der Wärme mit 0,01 n ÄDTA-Lösung aus der Mikrobürette bis zum Farbumschlag von Blau nach Rosa titriert. Sc^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, In^{3+} und Fe^{3+} stören die Bestimmung.



Farbstoff III

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 36—42 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lobačevskij-Univ., Gorki (UdSSR). — [2] Lukin, A. M., u. G. B. Zavarichina: Ž. anal. Chim. **13**, 66 (1958); vgl. diese Z. **166**, 368 (1959). — Ščerbov, D. P., u. A. I. Ivankova: Zavodskaja Laborat. **24**, 667 (1958); vgl. diese Z. **168**, 65 (1959).

Damjana Vukanović

Neues Reagens für die Luminescenzbestimmung von Gallium. A. M. Lukin und E. A. Boževol'nov[1] haben den Einfluß von Substituenten auf die Luminescenz der Verbindungen von Gallium mit Trihydroxyazofarbstoffen untersucht, die durch Kupplung von Resorcin mit diazotierten Derivaten von o-Aminophenol erhalten worden sind. Als bestgeeignetes Reagens erwies sich 2,2′,4′-Trihydroxy-5-chlor-1,1′-azobenzol-3-sulfonsäure („Lumogallion IREA"). Die Empfindlichkeit beträgt bei visueller oder photoelektrischer Bestimmung (p_H 1,7—4) 0,01 μg Gallium in 5 ml wäßriger Lösung oder 0,005 μg in 5 ml Isoamylalkoholextrakt. Der Fluorescenzanstieg dauert etwa 1 Std (30 min) für Mengen bis 0,05 μg/5 ml (0,5 μg Ga/5 ml). Die Fluorescenzintensität weist einen geradlinigen Verlauf bis zu 0,5 μg Ga/5 ml. Bei p_H 2 ,0—3,0 wird die Fluorescenz nicht verringert in Gegenwart von 50 μg/5 ml Li, Na, K, Cs, NH_4, Ag, Zn, Cd, Hg, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Tl, In, Ge, Pb, As, Sb^{III}, Sb^{V}, Bi, Cr, Se, Te, Mn, Ru, Co, Th, Nd, Ce, Pr, Ni, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Phthalat, Citrat und Acetat, 5 μg/5 ml Sn, Zr, Pd und unter 0,5 μg/5 ml Cu, Fe^{III}, Fe^{II}, V und Mo. In Gegenwart 100facher Aluminiummengen kann die Galliumbestimmung bei p_H 1,7—2,2 störungsfrei durchgeführt werden. — *Bestimmung im Selen.* 100 mg Selen werden in 3 ml destillierter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 4 ml Wasser aufgenommen, mit Ammoniak bis zum p_H-Wert 3,0—3,5 neutralisiert und mit Phthalatpufferlösung p_H 3,0 bis 20 ml ergänzt. In vier Küvetten gibt man je 5 ml dieser Lösung und versetzt in der ersten mit 0,1 ml einer Standardlösung mit 1,0 μg Ga/ml, in der zweiten mit 0,1 ml Lösung mit 0,1 μg Ga/ml, in der dritten mit 0,1 ml 0,01 n ÄDTA-Lösung und in der vierten mit 0,1 ml Wasser. Zu allen 4 Lösungen gibt man anschließend je 0,2 ml 0,01%ige acetonische Reagenslösung (siehe unten). Nach etwa 1 Std wird die relative Fluorescenzintensität photoelektrisch gemessen und der Galliumgehalt berechnet: $a = \Delta C_{Ga}(I_x - I_t)/[(I_{Ga} - I_x)\, n \cdot 2500]\ \%$; es bedeuten ΔC_{Ga} die zugegebene Galliummenge in Mikrogramm; n die Seleneinwaage in Gramm; I_x, I_t, I_{Ga} die Fluorescenzintensitäten der zu untersuchenden Probe, der Lösung mit ÄDTA und der Lösung nach Zugabe von Gallium. Bei niedrigen Galliumgehalten ($< 5 \cdot 10^{-5}\%$) wird nach Zugabe von Gallium- und ÄDTA-Lösung mit 2,5 ml Isoamylalkohol extrahiert und danach gemessen. Die maximalen relativen Abweichun-

gen der Bestimmungen liegen bei ± 15%. — *Herstellung der Reagenslösung.* 4,4 g 2-Amino-4-chlorphenol-6-sulfonsäure werden mit 30 ml Wasser und 2—3 Tr. Salzsäure versetzt und mit Natriumnitritlösung (1,4 g/10 ml) diazotiert. Die erhaltene Lösung wird einer Lösung von 2,2 g Resorcin in 60 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung zugefügt. Nach 2—3 Std wird mit Salzsäure angesäuert. Der orangerote Niederschlag wird abfiltriert, mit 150 ml Wasser bis fast zum Sieden erhitzt, mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt und in der Wärme abfiltriert. Die Behandlung wird mit einem Gemisch von 50 ml Wasser und 20 ml konz. Salzsäure wiederholt. Schließlich wird bei 80—90° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Reagens ist eine 0,01%ige Lösung des Farbstoffes in Aceton.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 43—48 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions wissensch. Forsch.-inst. f. Chem. Reagentien, Moskau. DAMJANA VUKANOVIĆ

Zur spektrographischen Bestimmung von Gallium in Lösungen verwendet A. ÚJHIDY[1] Wismut als Bezugselement (inneren Standard). Die Untersuchung der Verdampfung von Chloriden verschiedener Metalle hat zwar ergeben, daß die Verdampfungskurve von Antimon der des Galliums näher liegt als die des Wismuts, das letzte wurde trotzdem als Bezugselement gewählt, weil Antimon in den zu analysierenden Lösungen mitunter in großen Mengen vorhanden ist. Das Wismut wird den salzsauren Lösungen als Chlorid zugesetzt. Als Analysenlinien dienen Ga 2943,7 und Bi 2938,3 Å. Vergleichende Versuche nach dem Verfahren von G. SCHEIBE und A. RIVAS[2] und der Methode mit der rotierenden Scheibe ergaben, daß der mittlere relative Fehler bei der letzten Methode ± 4,8%, bei dem Verfahren von SCHEIBE und RIVAS aber ± 10% beträgt.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 132—134 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Univ. Veszprém (Ungarn). — [2] Angew. Chem. **49**, 443 (1936); **50**, 903 (1937); vgl. diese Z. **107**, 357 (1936). J. PLANK

Lösliche Kieselsäure läßt sich nach den Untersuchungen von T. TAKAHASHI und S. MIYAKE[1] direkt durch eine *Reduktionstitration der Silicomolybdänsäure* bestimmen. Die erforderliche Menge Reduktionsmittel wird spektralphotometrisch ermittelt (680 nm, Hitachi EPU-2A-Photometer). Als Reduktionsmittel werden Eisen(II)-sulfat in oxalsaurer und Zinn(II)-chlorid in schwefelsaurer Lösung verwendet. 1,00 ml 0,01 n Reduktionslösung zeigt 0,152 mg SiO_2 an. Der Titrationsendpunkt wird photometrisch oder besser potentiometrisch festgelegt. — *Ausführung.* Ein aliquoter Teil mit etwa 0,1 mg SiO_2 wird mit 3 Tr. 6 n Schwefelsäure und 1 ml 2,5%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt. Nach einigen Minuten gibt man 5 ml 6 n Schwefelsäure zu, verdünnt auf 25 ml und titriert mit 0,01 n Zinn(II)-lösung. Die optimale Temperatur ist 25—30° C. Zinn(II) ist dem Eisen(II) vorzuziehen, da bei letzterem die Potentialeinstellung in der Nähe des Äquivalenzpunkts sehr langsam erfolgt. Das Ergebnis der potentiometrischen Titration stimmt mit photometrischen Messungen sehr gut überein. Abweichungen infolge des unterschiedlichen Reduktionsmechanismus der beiden möglichen Silicomolybdänsäuremodifikationen[2] (α- und β-Form) werden nicht gefunden. Der Vorteil der potentiometrischen gegenüber der photometrischen Methode liegt in ihrer Anwendbarkeit auf gefärbte, trübe oder konzentriertere Lösungen. Ein Nachteil ist die Instabilität der Zinn(II)-lösung und die Störung durch oxydierende oder reduzierende Anteile.

[1] Talanta (London) **4**, 1—7 (1960). Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo (Japan). — [2] STRICKLAND, J. D. H.: J. Amer. chem. Soc. **74**, 862, 868, 872 (1952). E. BANKMANN

Über das polarographische Verhalten von Titan(IV) in 1 m Ascorbinsäurelösung als Leitelektrolyt und die Bestimmung von Titan(IV) und anderen Ionen berichten P. SZARVAS und A. GERGELY[1]. In dem Grundelektrolyt 1 n Ascorbinsäure

sind das Halbstufenpotential des Titans sowie die Intensität des Diffusionsstroms p_H-abhängig. Der Diffusionsstrom ist aber im Bereich p_H 1,25—2,25 nahezu konstant und auch nach 24 Std mit genügender Genauigkeit reproduzierbar. Ist Eisen zugegen und der p_H-Wert größer als 2, kann die Titanwelle infolge der oxydativen Wirkung des Eisens auf die Ascorbinsäure unter Bildung von Dehydroascorbinsäure nicht beobachtet werden. Bei p_H 1,5 und 150facher Eisenmenge wird Titan an der Quecksilbertropfelektrode in 1 n Ascorbinsäurelösung ebenso reduziert wie in eisenfreier Lösung, weil die Ascorbinsäure Eisen(III) zu Eisen(II) reduziert und dieses bei dem angegebenen p_H-Wert keine Welle gibt und auch die gebildete Dehydroascorbinsäure an der Oberfläche der Tropfelektrode nicht reduziert wird. Die polarographische Bestimmung von Titan ist in der Endverdünnung 20 μg/ml bei p_H 1,5 neben der 150fachen Menge Fe^{III}, Fe^{II}, Co, Ni und Mn und neben der 25fachen Menge Cr^{III} mit der üblichen Genauigkeit möglich. Chlorid und Sulfat stören nicht. Vanadium und Wolfram stören nur, wenn ihre Menge größer ist als die des Titans. Molybdän darf nicht anwesend sein. Eine 5fache Phosphatmenge stört nicht, wenn gleichzeitig die 100fache Menge Eisen in der Lösung anwesend ist. Mit dieser Methode ist das Problem der polarographischen Titanbestimmung neben Eisen ohne vorherige Trennung gelöst.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 61—66 (1960) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Debrecen (Ungarn). J. Plank

Die Reaktion von Zirkonium mit Methylthymolblau und die spektrophotometrische Zirkoniumbestimmung auf Grund dieser Reaktion untersuchen V. F. Lukjanov und E. M. Knjazeva[1]. Methylthymolblau bildet mit Zirkonium in 0,2 bis 1 n salzsaurer Lösung einen blauviolett gefärbten Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 580 nm liegt. Das Maximum von Methylthymolblau (gelb gefärbt) findet man bei 440 nm. Die Färbungen sind einige Stunden konstant. Die meisten Kationen stören nicht, auch wenn sie in 10fachem Überschuß zugegen sind. Außerdem sind bis zu 5 mg Sulfat-, Tartrat- und Citrationen ohne schädlichen Einfluß. Dagegen stören Bi^{3+}, Sn^{4+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}, sowie Phosphat-, Acetat-, Oxalat- und Fluoridionen. Die Analysenempfindlichkeit der Methode beträgt 0,2 μg Zr/ml. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 10—100 μg Zr/25 ml erfüllt. — *Ausführung.* Zur Aufstellung der Eichkurve mischt man aliquote Teile der Standardlösung (10 μg Zr/ml) mit 5 ml Salzsäure, verdampft auf ein Volumen von etwa 1 ml (nicht zur Trockne!), überführt in einen 25 ml-Meßkolben, versetzt mit 2 ml 0,1%iger Lösung von Methylthymolblau und füllt mit 0,5 n Salzsäure zur Marke auf. Die Messung erfolgt bei 580 nm in 1 cm-Küvetten. — *Zur Zr-Bestimmung in Legierungen mit Kupfer und Titan* löst man 0,2 g Legierung in konz. Salzsäure und füllt im 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. Eine Abnahme von 2—10 ml wird zur Abtrennung von Kupfer und Titan mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd versetzt. Als Sammler für Zr wird Aluminium zugefügt. Der Hydroxydniederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung wird auf etwa 1 ml eingedampft und wie beschrieben weiterbehandelt.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 263—265 (1960) [Russisch]. O. Gautsch

Über die Anwendung von o-Dihydroxychromenolen zur colorimetrischen Zirkonium- und Hafniumbestimmung haben L. I. Kononenko und N. S. Poluektov[1] Untersuchungen angestellt. Von den 4 untersuchten Verbindungen, nämlich den Chloriden von 6,7-Dihydroxy-2,4-dimethylbenzopyranol(I), 7,8-Dihydroxy-2,4-dimethylbenzopyranol(II), 6,7-Dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyranol(III) und 7,8-Dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyranol(IV) gibt die Verbindung III in schwach salzsaurer Lösung mit Zr oder Hf eine besonders empfindliche Reaktion (Farbwechsel

Gelb → leuchtend Orange). Die Verbindung eignet sich auch zur colorimetrischen Bestimmung. Dazu soll die Lösung 0,2 n salzsauer sein und in einem Volumen von 10 ml 0,5 ml 0,2%ige alkoholische III-Lösung sowie 0,5 ml 1%ige Gelatinelösung (als Schutzkolloid) enthalten. Die Farbmessung erfolgt bei 500—530 nm. 0,2—12 μg Zr und 0,5—25 μg Hf können auf diese Art bestimmt werden. Die Spezifität ist gering, da Ti, Sn, Mo, W, Ta, Nb, Sb wie Zr oder Hf reagieren. Zur Bestimmung von Zirkonium in Erzen kann im wesentlichen das früher[2] beschriebene Verfahren dienen, bei dem das Zr als Phosphat abgetrennt und der Niederschlag dann in Oxalsäure gelöst wird. Gehalte von 0,01% ZrO_2 werden noch erfaßt. — Die Komplexverbindungen von Zr oder Hf mit den oben genannten Reagentien enthalten auf 1 Metallatom 2 Moleküle Dihydroxychromenol. Die Beständigkeitskonstanten der Verbindungen und ihre molaren Extinktionskoeffizienten sind in der Originalarbeit angegeben.

[1] Ukrain. chim. Ž. **26**, 246—253 (1960) [Russisch]. — [2] Kononenko, L. I., u. N. S. Poluektov: Zavodskaja Laborat. **25**, 1050 (1959); vgl. diese Z. **175**, 155 (1960). O. Gautsch

Die Analyse von ^{95}Zr-^{95}Nb-Gemischen kann nach J. D. Ludwick[1] vorteilhaft durch β-Spektrometrie in flüssigen Scintillatoren erfolgen. Als *Scintillator* wird eine Lösung von *p-Terphenyl* (4,0 g/l) und *1,4-bis[2-(5-Phenyloxazolyl)]-benzol* (0,1 g/l) in Xylol verwandt, in den die in Dibutylphosphat gelösten Nuklide eingeführt werden; ein Zusatz von Dibutylphosphat bis zu 5% zeigt keine störende Löschwirkung auf den Scintillator. Als Scintillator für wäßrige Nuklidlösungen eignet sich eine Lösung von *2,5-Diphenyloxazol und 1,4-bis[2-(5-Phenyloxazolyl)]-benzol* in einem Gemisch von 75% Dioxan, 12,5% 1,2-Dimethoxyäthan und 12,5% Anisol, die bei Zugabe von 10 μl einer 1 n salzsauren Lösung der beiden Isobare zufriedenstellend arbeitet. Die Registrierung der Spektren erfolgt mit einem 256-Kanal-Impulshöhenanalysator; Gemische mit ^{95}Zr-^{95}Nb-Verhältnissen zwischen 50 und 2 konnten mit der angegebenen Zählanordnung gut analysiert werden. Der flüssige Scintillator kann wegen seiner hohen Geometrie und vernachlässigbaren Selbstabsorption vorteilhaft auch als β-Detektor in einer β, γ-Koinzidenz-Meßanordnung verwandt werden. Als Beispiel werden Bestimmungen der Zerfallsraten von ^{95}Zr und ^{95}Nb mit der Kombination flüssiger Scintillator/NaJ-Kristall mit solchen der Kombination Proportionalzähler/NaJ-Kristall verglichen. Wegen der apparativen Angaben muß auf das Original verwiesen werden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 607—610 (1960). General Electric Co., Richland Wash. (USA). K. H. Neeb

Hydroxylamin kann durch *Permanganat in salzsaurer Lösung* in Gegenwart einer ausreichenden Menge Cu^{II}-Salz als Katalysator quantitativ zu Salpetersäure oxydiert werden, wie K. Bhaskara Rao[1] mitteilt. Am besten liegt die Hydroxylaminkonzentration unterhalb 0,0007 m, ist das Molverhältnis $NH_2OH : Cu^{II} = 1 : 15$, die Temperatur 60—70° C und die Salzsäure 0,2—0,4 molar. — *Ausführung.* Man erhitzt etwa 225 ml Wasser und 5—7 ml konz. Salzsäure in einem 500 ml-Kolben auf 70—75° C und fügt unter Schütteln die Hydroxylaminprobe (bis zu 0,15 mMol) hinzu, versetzt dann mit 2—3 ml 1 m Kupferchloridlösung und titriert ziemlich rasch mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung auf Rosa. 1 ml 0,1 n Kaliumpermanganatlösung entspricht 0,5505 mg Hydroxylamin. Ein Vergleich der Ergebnisse von 7 Bestimmungen zeigt ein durchschnittliches Resultat von 99,5% Hydroxylamin.

[1] Chemist-Analyst **49**, 40 (1960). Hindustan Aircraft Ltd., Central Lab. Bangalore (Indien). Liselott Johannsen

Eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung des ^{18}O-Gehaltes im Phosphat-Ion wurde von M. Anbar, M. Halmann und B. Silver[1] entwickelt. — *Arbeitsvorschrift.* Zu der etwa 5 ml betragenden Probelösung, die 0,2—0,5 mMol Orthophosphat enthält, wird etwas weniger als die stöchiometrische Menge an $AgClO_4$-Lösung gegeben. Nach Zusatz eines Tropfens Bromkresolgrün wird mit 2 n Natronlauge auf den Umschlagspunkt eingestellt und dann durch wechselweisen Zusatz von $AgClO_4$-Lösung und NaOH die Fällung vervollständigt, wobei der p_H-Wert der Lösung stets zwischen 3 und 5 gehalten wird. (Hierdurch wird eine Ausfällung von Ag_2O zuverlässig verhindert.) Nach Beendigung der Fällung wird gegen Indicatorpapier auf p_H 5,8—6,2 eingestellt, der Niederschlag abzentrifugiert, 3mal mit Wasser gewaschen und im Vakuumofen bei 60—70° C getrocknet. Anschließend überführt man den Niederschlag in einen Pt-Tiegel, der durch einen Pt-Draht in einem Gefäß aus Borosilicatglas gehalten wird, evakuiert das Gefäß auf $< 5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg und erhitzt den Tiegel in einem Hochfrequenz-Induktionsofen 10 min auf 1000° C. Die abgespaltene Sauerstoffmenge (etwa 1 ml O_2 je 100 mg Ag_3PO_4, d. h. etwa 10% des gesamten Sauerstoffs) ist der Ag_3PO_4-Menge direkt proportional und wird durch längeres Erhitzen nicht erhöht. Das erhaltene Gas wird mit Hilfe einer Töplerpumpe in eine Ampulle übergeführt und diese unter Vakuum abgeschmolzen; die Sauerstoffbestimmung erfolgt dann in einem Massenspektrometer. — Zur Prüfung der Genauigkeit der Methode wurde Phosphat durch Hydrolyse von PCl_3 in $H_2{}^{18}O$ und Oxydation mit Brom hergestellt. Während in einer Versuchsreihe Ag_3PO_4 direkt gefällt wurde, wurde in einer zweiten Reihe Phosphat als $Ba_3(PO_4)_2$ gefällt, der Niederschlag in wenig 2 n $HClO_4$ gelöst und auf einem Ionenaustauscher (Dowex 50×4 in der H-Form) getrennt; im Durchlauf wird dann, wie oben beschrieben, das Phosphat mit $AgClO_4$-Lösung gefällt. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen zeigen gute Übereinstimmung.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 841—842 (1960). Isotope Dept., The Weizmann Inst. of Sci., Rehovoth (Israel). K. H. Neeb

Eine titrimetrische Bestimmung von Arsenit bzw. Arsentrioxyd mit eingestellter N-Bromsuccinimidlösung in Gegenwart von Arsenat beschreiben M. Z. Barakat und A. Abdalla[1]. Das N-Bromsuccinimid wird irreversibel zu Succinimid reduziert unter Bildung von Bromwasserstoff, der von Natriumhydrogencarbonat abgefangen wird. Die Titration wird bei Zimmertemperatur durchgeführt. N-Bromsuccinimid oxydiert auch Jodid zu Jod, jedoch nicht, solange noch As^{III} in der Lösung vorhanden ist. Die Blaufärbung von Jod-Stärke kann daher als Endpunktsindication herangezogen werden. — *Arbeitsweise.* Lösungen, die zwischen 1—50 mg Natriumarsenit bzw. 1—100 mg Arsentrioxyd enthalten, werden mit 5 ml 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung, 5 ml 4%iger Kaliumjodidlösung und 10 Tr. 1%iger Stärkelösung versetzt und mit 0,1%iger N-Bromsuccinimidlösung titriert. Der Gehalt wird berechnet nach: Milligramm $As_2O_3 = 197{,}84 \cdot v \cdot c/356$ (v = ml verbrauchte N-Bromsuccinimidlösung; c = Konzentration der N-Bromsuccinimidlösung in Milligramm/Milliliter). Die Analysenfehler betragen bei Gegenwart von Arsenat bis zu $\pm$ 2%. N-Bromsuccinimid hat gegenüber Jod die Vorteile, das es billiger ist und als Urtitersubstanz ohne Standardisation eingestellt werden kann.

[1] Analyst **85**, 288—294 (1960). Fac. Veterinary Med., Cairo Univ., Giza, Cairo (Ägypten). R. Hönigschmid-Grossich

Die titrimetrische Bestimmung des Antimons ist Gegenstand einer Literaturübersicht von M. R. Thompson[1]. Der Verf. erwähnt die verschiedenen Reduktionsmittel zur Überführung des Elements in die dreiwertige Stufe, wie Schwefeldioxyd, Kaliumjodid, Natriumhypophosphit, Jod + roter Phosphor und Zinkamalgam in

2 n Kalilauge + Natriumpyrophosphat. In einzelnen Abschnitten werden als Titranten die üblichen Oxydationsmittel, wie Kaliumbromat, Alkalihypochlorite, Kaliumpermanganat, Cer(IV)-sulfat, Jodlösung und einige andere, besprochen. Die Festlegung des Titrationsendpunkts erfolgt mittels Indicator oder potentiometrisch. Die optimalen Arbeitsbedingungen sind zum Teil ausführlich angegeben. — 35 Literaturangaben.

[1] Metallurgia (Manchester) **61**, 283—285 (1960). E. Bankmann

Ein Verfahren zur Trennung der Radioisotopen von Antimon, Indium und Zinn durch Ionenaustausch wird von J. Stroński und W. N. Rybakow[1] beschrieben. Verwendet wird der stark basische Anionenaustauscher ASD-2 (aus Polystyrol und Trimethyldiamin synthetisiert) mit der mittleren Korngröße 30 μ. Ungefähr 120 mg des Austauschers werden mit 3 n Salzsäure in die Säule (2 × 100 mm) eingefüllt, worauf man 2,5 ml konz. Salzsäure, die 10—20 mg Brom/ml enthalten, rasch durch die Säule fließen läßt. Anschließend wird mit 3 n Salzsäure bis zum Verschwinden der Bromfarbe gewaschen. Von der im Reaktor aktivierten Zinnlösung (2,3 mg Sn^{IV}/ml) in 3 n Salzsäure wird 0,1 ml auf die Säule aufgegeben. Die Isotopen von Zinn selbst und seine Umwandlungsprodukte ^{113m}In und ^{125}Sb werden in Form ihrer Chloroanionen auf der Säule zurückgehalten. Man eluiert dann mit 1,6 ml 3 n Salzsäure, wobei ^{125}Sb und ^{113m}In, voneinander scharf getrennt, im Eluat erhalten werden. Zinn wird anschließend mit 1 ml 2 n Perchlorsäure eluiert. Die Ausflußgeschwindigkeit der Eluate beträgt ungefähr 0,04 ml · 0,3 $cm^{-2} \cdot min^{-1}$. — Das Verfahren gestattet die Herstellung von trägerfreiem ^{125}Sb und ^{113m}In.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 877—881 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Zentrale f. Kernphysik, Krakow (Polen) u. Inst. f. Kernforsch. Dubna (UdSSR). A. Kurtenacker

Trennung von ^{124}Sb, ^{127m}Te und $^{113,123}Sn$ mit Hilfe von Ionenaustauschern. I. Stroński und W. N. Rybakow[1] haben geprüft, ob in dem von Y. Sasaki[2] angegebenen Trennungsverfahren der amerikanische stark basische Anionenaustauscher Dowex 1 × 4 durch einen sowjetischen Austauscher (EDE-10 P oder ASD-2) ersetzt werden könne. Das Trennungsverfahren von Sasaki besteht darin, daß die auf dem Austauscher in Form der Chloranionen ($TeCl_6^{2-}$, $SbCl_6^-$ und $SnCl_6^{2-}$) festgehaltenen Metalle nacheinander mit 3 n Salzsäure (Sb^V), 1 n Salzsäure (Te^{IV}) und 1,8 n Perchlorsäure (Sn^{IV}) eluiert werden. Die Versuche von Stroński und Rybakow zeigen, daß der Austauscher ASD-2 (aus Polystyrol und Trimethyldiamin hergestellt) zur Trennung ebensogut geeignet ist wie Dowex-1, daß aber EDE-10 P nicht verwendet werden kann, weil hier Sn und Sb gemeinsam eluiert werden. — Die Austauscher (Korngröße 30 μ) wurden in Mengen von 100—150 mg mit 3 n Salzsäure in die Säulen (100 × 2 mm) eingefüllt. Sie wurden dann zur Vorbeugung der Reduktion der Isotopen mit konz. Salzsäure unter Zusatz von Brom behandelt, worauf mit 3 n Salzsäure gewaschen wurde. Die Isotopenlösungen wurden in Mengen von 0,06—0,12 ml auf die Säule aufgegeben. Die Eluiergeschwindigkeit betrug etwa 0,03 ml · 0,03 $cm^{-2} \cdot min^{-1}$. Es wurde bei Raumtemperatur gearbeitet. Die Messung der Aktivität der auslaufenden Flüssigkeit erfolgte nach Erreichen des Strahlungsgleichgewichts zwischen ^{113}Sn und seinem Zerfallprodukt ^{113m}In.

[1] Roczn. Chem. **33**, 1177—1181 (1959). Inst. Kernforsch. Akad. Wiss. Kraków-Bronowice (Polen) u. Inst. Kernforsch. Dubna (UdSSR). — [2] Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 615 (1955). H. Freytag

Die Trennung des Wismuts von Blei mit Alkalilauge in Anwesenheit von ÄDTA als Komplexbildner für Blei beschreiben F. W. Lima und A. Abrão[1]. — *Arbeitsweise.* Die blei- und wismuthaltige Lösung wird in 0,1 n salpetersaurer Lösung

elektrolysiert. Anschließend löst man Blei und Wismut mit Salpetersäure (1:1) von der Platinelektrode, verdampft den Überschuß an Salpetersäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Wenn die Elemente nur in Spuren vorhanden sind, wird Blei- und/oder Wismut-Träger zugesetzt (hier Gesamtkonzentration: 11,8 mg Pb/ml bzw. 13,4 mg Bi/ml; die Konzentration an radioaktiven Isotopen beträgt 0,006—0,2 μc/ml). 1 ml der Lösung wird nun in der Siedehitze mit der zur Komplexbildung benötigten Menge 0,01 m ÄDTA-Lösung versetzt (bei Spurenmengen 1 ml), anschließend wird 1 n Natronlauge bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein zugegeben, ein kleiner Überschuß an Lauge zugefügt, so daß deren Endkonzentration 0,1 m beträgt und auf 20 ml mit Wasser verdünnt. Das ausgefallene Wismuthydroxyd wird durch ein mit Natronlauge behandeltes Filter filtriert, mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und anschließend die γ-Aktivität gemessen. Mindestens 98% Wismut werden wiedergefunden; die Verunreinigung durch Blei ist vernachlässigbar: bei 0,047 m.e.v. (für ^{210}Pb) wurde kein Ausschlag verzeichnet.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 492—494 (1960). Radiochem. Div., Inst. de Energia Atômica, São Paulo (Brazil). R. Hönigschmid-Grossich

Einen Mikronachweis von Vanadium mittels Säulenchromatographie beschreibt I. Krausz[1]. Von Eisen vollständig befreites Silicagel wird mit o-Hydroxychinolin im Verhältnis 3:1 vermischt und in 3—4 mm weite, 40—50 mm lange, unten verjüngte, mit Watte verschlossene Glasröhrchen gefüllt. Aus schwach saurer Lösung (p_H 1,4—6,7) wird Vanadium als scharfer grüner Ring adsorbiert. Wenn Chromat anwesend ist, ist es ratsam, die Versuchslösung im Reagensglas mit Oxin zu mischen und gleich mit Chloroform zu schütteln, um die oxydative Wirkung des Chromats zu verkürzen. In diesem Fall entsteht am Silicagel ein braunroter Ring, welcher getrocknet schwarz, dann grün wird. Die Empfindlichkeit des Nachweises neben Cr, Mo, W, Cu, Pb, Bi, Cd, Zn, Mn, Al, Ca, Sr, Ba, K, Na, NH_4, Mg, SO_4, Cl, NO_3, PO_4 und Borat beträgt 1—2 μg in 0,5 ml Lösung.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 218—219 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Budapest (Ungarn). J. Plank

Eine spektrophotometrische Vanadiumbestimmung mit α-Pyridyl-β-azonaphthol (PAN) beschreibt S. Wakamatsu[1]. Eine vanadium(V)-haltige Lösung reagiert bei einem p_H-Wert zwischen 3 und 4 mit PAN. Der gebildete Komplex hat ein Absorptionsmaximum bei 560 nm. Die Färbung ist unbeständig und verblaßt sehr schnell, jedoch durch Zusatz von 10 ml 20%iger Ammoniumperoxydisulfatlösung läßt sich die Färbung stabilisieren. Der Vanadium(V)-PAN-Komplex ist ähnlich wie der von Kupfer, Nickel und Uran wenig löslich, aber nach Zusatz von 10 ml Aceton auf 50 ml Meßvolumen bildet sich kein Niederschlag. — *Arbeitsweise.* Die Probelösung mit 0,005—0,3 mg Vanadium(V) wird mit 3 ml 60%iger Perchlorsäure, 10 ml 20%iger Ammoniumperoxydisulfatlösung, 10 ml Aceton und 5 ml 50%iger Ammoniumacetatlösung versetzt und der p_H-Wert auf 3,0—3,5 eingestellt (bei Gegenwart von Mangan besser auf 4,0). Jetzt fügt man 3 ml 0,05%ige methanolische Lösung von PAN zu, füllt im 50 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf und mißt nach einer Wartezeit von 5 min bei 560 nm in einer 10 mm-Küvette gegen einen Blindansatz. Der Vanadiumgehalt wird einer Einmeßkurve entnommen, die man mit Vanadium-Testlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt hat. Cu, Fe, Ni, Cr, Co, Bi, U, In usw. geben störende Einflüsse. Die Abtrennung der Störelemente (vornehmlich bei der *Vanadiumbestimmung in Eisen und Stahl*) erfolgt durch Elektrolyse an der Hg-Kathode. Verbleibende geringe Eisenmengen (bis 5 mg) im Elektrolyten können mit ÄDTA maskiert werden.

[1] Jap. Analyst **9**, 284—288 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tōto Seikō Co. (Japan). H. Pohl

Einen Sulfatnachweis in einem einzigen Tropfen unter Anwendung des gläsernen Ringofens[1] beschreiben H. Ballczo und M. Hodos[2]. Grundlage des Verfahrens ist die Tüpfelreaktion von Barium mit Natriumrhodizonat. Überschüssig zugegebenes Barium wird aus dem Bariumrhodizonat vollständig herausgewaschen. Das im Probetropfen enthaltene Sulfat reagiert dann mit dem Bariumrhodizonat und macht eine äquivalente Menge Rhodizonationen frei, die auf die vorher herausgewaschenen Bariumionen hingewaschen werden, wo sie erneut rotbraunes Bariumrhodizonat bilden. Störende Elemente können im Probetropfen (z. B. mit H_2S) beseitigt werden. Die Methode erlaubt den Nachweis von 5 μg Sulfat. Wird das Verfahren der Tüpfelcolorimetrie nach Weisz[3] angewendet, so ist nach Anfertigung einer Testreihe eine quantitative Auswertung möglich.

[1] Ballczo, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 314; vgl. diese Z. **173**, 160 (1960). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 267—271. Anorg. u. physikal.-chem. Inst. d. Univ. Wien (Österreich). — [3] Weisz, H.: Mikrochim Acta (Wien) **1954**, 785; vgl. diese Z. **148**, 146 (1955/56). — Knödel, W., u. H. Weisz: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 417; vgl. diese Z. **160**, 378 (1958). R. Ellmer

Der Nachweis geringer Mengen Selenat neben Selenit gelingt nach L. Barcza und E. Schulek[1] mit dem Redoxindicator *p-Äthoxychrysoidin*. Die Oxydationspotentiale von Selenat und Selenit sind nämlich in stark sauren, bromidhaltigen Lösungen stark unterschieden. — *Arbeitsvorschrift.* Die auf *Selenat* zu prüfende Lösung wird in einem Proberöhrchen auf 0,5 ml verdünnt, mit 0,05 g Kaliumbromid, 0,5 ml Schwefelsäure (1:1) und 1 Tr. p-Äthoxychrysoidinlösung versetzt und in ein kochendes Wasserbad gestellt. Entsprechend dem Selenatgehalt erfolgt nach einer bestimmten Zeit ein Farbumschlag von Rot über Violett nach Gelb. Beim Nachweis von 1—5 μg Selenat wendet man eine 0,004%ige Indicatorlösung an und führt gleichzeitig eine Blindprobe durch, für 5—50 μg ist eine 0,01%ige Indicatorlösung zu verwenden. Sollen noch 0,2 μg Selenat nachgewiesen werden, so wendet man 0,3 ml Probelösung an, löst darin 0,02 g Kaliumbromid, versetzt mit 1 Tr. 0,001%iger Indicatorlösung und gibt vor dem Erwärmen 0,1 ml konz. Schwefelsäure zu. In allen Fällen werden die Indicatorlösungen aus frisch bereiteter 0,2%iger alkoholischer p-Äthoxychrysoidinlösung durch Verdünnen mit Wasser hergestellt. 0,8 μg Selenat können mit 0,01%iger Indicatorlösung, 0,2 μg Selenat mit 0,004%iger Indicatorlösung nachgewiesen werden, wenn die 1000fache Menge Selenit anwesend ist. Oxydierende und reduzierende Stoffe stören, doch kann der Einfluß von Eisen(III) durch Zugabe eines Tropfens Phosphorsäure, der von Schwefeldioxyd und Brom durch Austreiben der beiden Stoffe in einem Gasstrom beseitigt werden. Dadurch gelingt der Nachweis von Selenat in Gegenwart von mit Brom oxydierbaren, reduzierenden und mit Bromid in der Kälte reduzierbaren Substanzen. Sulfat stört nicht.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 261—266. Univ. Budapest (Ungarn). R. Ellmer

Die cerimetrische Bestimmung von Molybdän in stark chloridhaltigen Medien unter Verwendung der Molybdänblaureaktion beschreiben C. M. Callahan, S. C. Foti und J. R. Lai[1]. Nach dem Durchleiten durch einen mit amalgamiertem Zink beschickten Jones-Reduktor wird das reduzierte Molybdän in einer Natriummolybdatlösung aufgefangen, deren p_H so eingestellt ist, daß jeweils die äquivalente Menge Molybdänblau gebildet wird. Dieses wird dann mit Cer(IV)-sulfatlösung nach Farblos titriert. Luftsauerstoff stört nicht. Die Ergebnisse liegen ähnlich wie bei der Permanganatmethode in schwefelsaurer Lösung, doch ist das Permanganatverfahren etwas genauer (durchschnittliche Abweichung 0,03 gegenüber 0,05) und erfordert eine kürzere Titrationszeit. Es kann aber in stark chloridhaltigem Medium nicht durchgeführt werden. Die cerimetrische Bestimmungs-

methode kann auch unter Verwendung eines Silberreduktors angewendet werden, doch ohne Vorteil. Eine Titration von Molybdänblau mit Kaliumdichromat führt nicht zu einem stöchiometrischen Äquivalenzpunkt. — *Ausführung.* Man fügt zu einer neutralen Molybdänprobe das gleiche Volumen 2 n Salzsäure und leitet sie mit der Geschwindigkeit von 20—30 Tr./min durch einen vorher mit 1 n Salzsäure durchgespülten Jones-Reduktor und fängt die Lösung in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Natriummolybdatlösung auf (5,5—6 g Natriummolybdat in 100 ml 1 n Salzsäure; $p_H \sim 0{,}5$). Es ist ein mindestens 16facher Überschuß an frisch bereiteter Natriummolybdatlösung erforderlich. Man schüttelt die entstehende Molybdänblaulösung gründlich durch und setzt bei beginnender Koagulation ~ 5 ml konz. Schwefelsäure zu. Man wäscht die Kolonne aus amalgamiertem Zink langsam mit 150 ml 1 n Salzsäure nach und titriert mit Cersulfat-Standardlösung bis etwa 1 ml vor dem Äquivalenzpunkt, wo die Farbe nach Hellblau oder Blaugrün wechselt, fügt weitere 5 ml konz. Schwefelsäure zu und titriert zu Ende. Bei 1—2 Tr. Überschuß färbt sich die farblose Lösung gelb.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 635—637 (1960). U.S. Naval Radiological Defense Lab., San Francisco, Calif. (USA). LISELOTT JOHANNSEN

Fluorid. *Eine spektralphotometrische Fluoridbestimmung* mit Lanthanchloranilat beschreiben K. HAYASHI, T. DANZUKA und K. UENO[1]. Verff. lehnen ihre Methode an die schon zur Sulfat-, Chlorid- und Fluoridbestimmung mittels Metallchloranilaten beschriebenen Verfahren[2] an. Wird nämlich ein gepulvertes Metallchloranilat zur sauren Lösung des Anions gegeben, so fällt das Metallsalz des Anions aus und es entsteht eine der Menge des Anions äquivalente Menge des purpurnen Chloranilsäureions, die nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Metallchloranilats und des ausgefallenen Metallsalzes photometriert werden kann. Für die Fluoridbestimmung eignet sich am besten Lanthanchloranilat, da das Lanthanfluorid schwer löslich ist. Das *Lanthanchloranilat* wird hergestellt durch Mischen einer heißen Lösung von 20 g Chloranilsäure in 4,6 l Wasser mit einer Lösung von 17 g Lanthanoxyd (99,9%) in 27 ml Salpetersäure (D 1,42) und 200 ml Wasser. Am anderen Morgen wird die Fällung abfiltriert, nitratfrei gewaschen und unter der Heizlampe getrocknet. — *Arbeitsvorschrift.* Die 0,2—10 mg Fluorid enthaltende Lösung wird in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml 0,03 m Natriumsuccinatlösung (p_H 7), 50 ml 95%igem Äthanol und 200 mg Lanthanchloranilat versetzt und zur Marke aufgefüllt. Hierauf wird 20 min maschinell geschüttelt und filtriert. Der erste Teil des Filtrates wird verworfen, der mittlere Teil wird in einer 1 cm-Küvette des Beckman-DU-Spektralphotometers bei 530 nm gegen eine Blindprobe photometriert. Der Fehler beträgt $\pm$ 2%. Da beinahe alle Kationen mit Ausnahme von Ammonium stören, wird empfohlen, die Kationen durch Ionenaustausch zu entfernen. Der Einfluß von Natrium und Kalium kann durch Zusatz des betreffenden Alkalisalzes zur Blindprobe beseitigt werden. Chlorid, Nitrat und Sulfat stören bis 200 ppm nicht. Sind sie in größeren Mengen anwesend, so muß eine Eichkurve mit Standardlösungen aufgenommen werden, die die entsprechenden Mengen der Anionen enthalten. Das Verfahren eignet sich auch zur Fluoridbestimmung in organischen Verbindungen (z. B. in *2-Thenoyltrifluoraceton*).

[1] Talanta (London) **4**, 126—132 (1960). Dojindo & Co. Ltd., Kumamoto (Japan). — [2] BERTOLACINI, R. J., u. J. E. BARNEY II: Analyt. Chemistry **29**, 281 (1957); **30**, 202 (1958); vgl. diese Z. **158**, 292 (1957); **164**, 441 (1958). — BARNEY II, J. E., u. R. J. BERTOLACINI: Analyt. Chemistry **29**, 1187 (1957); vgl. diese Z. **162**, 63 (1958). R. ELLMER

Über die Verwendung des Zirkonyl-Alizarin-Chelatkomplexes zur spektrophotometrischen Bestimmung von Fluoridspuren berichtet R. P. ASHLEY[1]. Die Abtrennung des Fluorids geschieht nach der Wasserdampf-Destillationsmethode

von WILLARD-WINTER[2]. — *Ausführung.* Man pipettiert einen aliquoten Teil des Destillates mit nicht mehr als 180 μg F in einen 100 ml-Meßkolben, läßt aus einer Bürette sorgfältig 5 ml Zirkonium-Alizarin-Reagens zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und schüttelt gut um. Nach einer Wartezeit von $2^1/_2$ Std zur Einstellung der optimalen Farbtiefe durch den Bleicheffekt des Fluoridions wird gegen Wasser in 50 mm Schichtdicke bei 520 nm gemessen. Die Einmeßkurve wird mit 0, 4, 8 und 10 ml Fluorid-Testlösung (10 μg F/ml) unter den gleichen Bedingungen (auch bei gleicher Temperatur!) aufgestellt und stellt eine Gerade dar. *Pflanzenproben* mit Fluoridgehalten von 1—85 μg zeigten eine Standardabweichung von $\pm$ 2,6%. — *Herstellung der Reagenslösung.* 40 ml 36 n Schwefelsäure werden vorsichtig unter Kühlen mit 400 ml Wasser vermischt und abgekühlt. Dann fügt man unter Rühren 120 ml 12 n Salzsäure zu und kühlt wieder ab. Jetzt werden 0,30 g Zirkoniumoxychlorid ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) und 0,35 g Alizarinsulfonat in etwa je 100 ml Wasser gelöst, filtriert und mit der Säurelösung vermischt. Nach dem Auffüllen auf 1000 ml und sorgfältigem Durchmischen wird 48 Std stehengelassen und dann nochmals filtriert. Die Lösung wird in einer braunen Flasche aufbewahrt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 834—836 (1960). Aluminium Labs. Ltd. Arvida, Quebec (Canada). — [2] WILLARD, H. H., u. O. B. WINTER: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933). H. POHL

Zum Sichtbarmachen von Fluoriden auf Chromatogrammen verwenden A. LEWANDOWSKI und W. SZCZEPANIAK[1] die Umsetzung mit Aluminiumhydroxyd, wobei das freiwerdende Natriumhydroxyd mit Indicatoren nachgewiesen wird. Zur *Ausführung* versetzt man eine 0,1 n Aluminiumsalzlösung mit einem Anionenaustauscher in OH-Form und dekantiert nach 2 Std ab. Eine auf diese Weise aus Aluminiumacetat hergestellte Aluminiumhydroxyd-Suspension ist einige Monate haltbar. Mit Rücksicht auf den p_H-Wert der Suspension dienen zum Nachweis Indicatoren mit dem Umschlagspunkt oberhalb p_H 6. Von diesen hat sich Phenolrot am besten bewährt. Man setzt unmittelbar vor Gebrauch je 20 ml Suspension etwa 0,5 ml der 1%igen Indicatorlösung zu. Beim Sprühen mit den so vorbereiteten Suspensionen erscheinen die Fluorid-Flecken rot auf gelbem Untergrund. Auf Flecken von 6 mm ⌀ lassen sich noch 0,3 μg F sichtbar machen. Phosphate stören den Nachweis. Deshalb trennt man sie zunächst chromatographisch ab, wozu sich das Lösungsmittelsystem Butanol-Aceton-Wasser (10:60:30) auf Whatman-Papier Nr. 1 eignet. Da die Flecken der Alkaliphosphate infolge Hydrolyse alkalisch reagieren, besprüht man das Chromatogramm zuerst mit der Indicatorlösung allein, wodurch die Phosphatflecken sichtbar werden, und hierauf mit der Aluminiumhydroxyd-Suspension. Das Verschwinden der Fleckenfärbungen nach einigen Minuten ist ein Nachteil der Methode. — Andere Indicatoren an Stelle von Phenolrot (Kresolrot, Bromkresolpurpur, Bromthymolblau, Thymolblau, Phenolphthalein) reagieren weniger empfindlich. Ebenso wie mit Aluminiumhydroxyd gelingt der Fluoridnachweis auch mit Beryllium- oder Zirkoniumhydroxyd.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 535—537 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Poznań (Polen). H. FREYTAG

Absorptionsspektren von Metallfluoriden in der Schmelze. J. P. YOUNG und J. C. WHITE[1] nehmen die Spektren von *Nickelfluorid, Kaliumhexafluorchromat(III), Kobaltfluorid, Urantetrafluorid* und *Praseodymfluorid* in einem eutektischen Gemisch aus 46,5 Mol-% Lithiumfluorid, 11,5 Mol-% Natriumfluorid und 42,0 Mol-% Kaliumfluorid (FP 454° C) bei 500—700° C mit einem Cary-Spektrophotometer, Modell 1401, von 300—700 nm auf. Die Apparatur[2] wird vor dem Einbringen der Probe in die Zelle auf 150° C erhitzt und 1 Std mit Argon gespült, um alles Wasser

zu entfernen. Als Meßzelle dient eine solche aus MgO[2] oder bei Anwendung der „pendent drop"-Methode ein kleines Platingefäß[2]. Nickelfluorid zeigt ein Maximum bei 434 nm (500° C, molarer Absorptionskoeffizient 7), Kobaltfluorid bei 510 und 580 nm (letzteres hat bei 500° C einen molaren Absorptionskoeffizienten von 10—20), Chromtrifluorid bei 448 und 685 nm (650° C), Praseodymfluorid bei 588, 479, 467 und 444 nm (letzteres hat bei 550° C eine molaren Koeffizienten von 1—5), Urantetrafluorid bei 1100 und 658 und eine Schulter bei 615 nm (bei 1100 nm und 570° C ein molarer Koeffizient von 15) und Uranylfluorid bei 424 nm (575° C).

[1] Analyt. Chemistry **32**, 799—802 (1960). Anal. Chem. Div., Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). — [2] Young, J. P., u. C. J. White: Analyt. Chemistry **31**, 1892 (1959). Margot Zimmermann

Eine turbidimetrische Chloridbestimmungsmethode gibt K. N. Synghal an[1]. Zur Aufnahme der Eichkurve benutzt der Verf. Lösungen von 0—35 ppm Chlorid sowohl in Wasser als auch in mit Salpetersäure angesäuerter Natronlauge (5 ml 5,28 n Salpetersäure auf 150 ml 0,118 n Natronlauge). 1 ml 0,5%ige Silbernitratlösung wird zu 5 ml der Substanzlösung gegeben, beide Lösungen werden durch schüttelnde Bewegungen vermischt. Die Lichtdurchlässigkeit, die in der sauren Lösung etwas größer ist als in der wäßrigen Lösung, wird in einem photoelektrischen Colorimeter gegen eine Blindprobe bei 475 nm gemessen. Die Eichkurve (Transmission gegen den Chloridgehalt auf halblogarithmischem Papier aufgetragen) ist eine Gerade.

[1] Current. Sci. **29**, 139—140 (1960). Reg. Res. Centre, Patiala (Kanada). R. Ellmer

Die Rheniumbestimmung nach der differentialspektrometrischen Methode beschreiben T. M. Maljutina, B. M. Dobkina und Ju. A. Černichov[1]. Sie bedienen sich der bekannten Thioharnstoffmethode und photometrieren bei 390 nm. Um die Proportionalität zwischen optischer Dichte und Rheniumkonzentration zu erhalten, benutzt man als Standard eine Lösung von genau 2 mg Rh, gegen die man die Lösungen unbekannter Konzentration mißt. — *Analyse von Titan-Rheniumlegierungen.* Legierungen mit bis zu 30% Re werden in Säuren gelöst, Legierungen mit 30—40% Re werden alkalisch aufgeschlossen. Im ersten Falle löst man 50—100 mg Probe in einem Gemisch von 10 ml Salzsäure und etwa 4 ml Flußsäure in der Kälte, gibt nach vollständiger Lösung ungefähr 4 g Borsäure, 40—60 ml Wasser und 1—2 Tr. 3%iges Wasserstoffperoxyd zu, verdampft auf etwa das halbe Volumen und verdünnt dann in einem 50 ml- oder 100 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke. 10 ml dieser Lösung werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 10 ml konz. Salzsäure, 10 ml 5%iger Thioharnstofflösung und 2 ml 20%iger Zinn(II)-lösung in konz. Salzsäure versetzt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und innerhalb 30—40 min bei 390 nm gegen eine Nullösung photometriert, die außer den anderen Reagentien genau 2 mg Re (2 ml einer $KReO_4$-Lösung mit 1 mg Re/ml) enthält. Die Eichkurve wird mit 2—2,7 ml der $KReO_4$-Lösung unter den gleichen Bedingungen gewonnen. — Zum alkalischen Aufschluß mischt man 50—100 mg Probe im Nickel- oder Silbertiegel mit Natriumnitrat und 2 g Natriumhydroxyd, erhitzt im Muffelofen bei 400—500° C bis zur ruhigen Schmelze, löst in 20—40 ml kochendem Wasser, gibt 20—30 ml Salzsäure (1,19) zu, füllt im 50 ml- oder 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf und verfährt weiter wie beschrieben.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 259—263 (1960) [Russisch]. Forsch. Inst. der Industrie f. seltene Metalle. O. Gautsch

Die Vorgänge beim Erhitzen von Eisenoxidhydraten werden von W. Lodding und L. Hammell[1] durch die Differentialthermoanalyse untersucht. Das Reaktionsgefäß wird mit 0,4 g der Probe evakuiert, dann mit Wasserstoff gefüllt und mit einer

Geschwindigkeit von 15° C/min aufgeheizt. Bei 450° C wird der Wasserstoff durch Stickstoff ersetzt und nach abermaligem Evakuieren wird Luft eingeleitet und weiter bis 1020° C erhitzt. *Goethit* entwässert bei 265° C und wird bei 305° C zu amorphem Fe_3O_4 reduziert, welches bei 325° C kristallin wird. Mit Luft findet exotherme Reaktion zu γ-Fe_2O_3 statt, welches zwischen 775° und 835° C ebenfalls in exothermer Reaktion in α-Fe_2O_3 übergeht. Diese Umwandlung kann mit Hilfe von Eichkurven zur Ermittlung des angewandten Eisenoxydhydrats dienen. Es ist dann möglich, Gemische aus *Gibbsit*, *Aluminiumoxyd* und *Eisenoxydhydraten* durch thermische Analyse rasch zu bestimmen. — Während γ-FeOOH und gefälltes Eisenhydroxyd zunächst zu γ-Fe_2O_3 entwässern, welches bei höherer Temperatur in die α-Form übergeht, entsteht aus α-FeOOH direkt α-Fe_2O_3.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 657—662 (1960). Univ. New Brunswick, N.J. (USA). G. Denk

Durch elektrochromatographische Untersuchung der komplexen Laurate von Co^{2+}, Ni^{2+} und Cu^{2+} stellt S. Fišel[1] fest, daß die Metallkomplexe je nach dem Milieu zur Anode oder zur Kathode wandern oder am Startpunkt bleiben, also negative oder positive Ladung tragen oder ungeladen sind (das Verbleiben am Startpunkt kann auch andere Ursachen haben). Auf Grund der verschiedenen Wanderungsrichtungen und -wege können die Metalle voneinander getrennt werden. (Das mituntersuchte Fe^{2+} bleibt immer am Startpunkt.) — Die Versuche wurden auf Streifen (24×1—2 cm) Whatman-Papier Nr. 4 bei einem angelegten Potential von 100—125 V (Stromstärke 0,5—4 mA) und einer Laufzeit von 20 Std ausgeführt. Aufgetragen wurden die Laurate der Metalle als 0,01 m Lösungen in Chloroform. Elektrolyt war eine 0,1 m Lösung von Laurinsäure in dem Gemisch Äthanol-Wasser (60:40), wozu veränderliche Mengen Ammoniak, Methylamin, Pyridin oder KOH zugefügt wurden. Folgende Trennungen wurden durchgeführt:

Zusatz	Trennungen[2]
0	: Fe, Co —; : Fe, Ni —; : Cu, Co —; : Cu, Ni —;
0,03 m Ammoniak	: (Ni, Co); : Fe, Co —; : Fe, Ni —; : Cu, Co —; Cu, Ni —; (Ni, Co) —;
0,07 m Ammoniak	+ (Fe, Co, Ni):; + (Cu, Co, Ni):;
0,15 m Ammoniak	+ Co : Ni —; : Fe, Ni —; : (Cu, Ni) —; (Cu, Co) —;
0,2 m Ammoniak	: Fe, Co, (Ni, Cu) —;
0,3 m Ammoniak	: Fe, Co, Ni, Cu —;
0,05 m Methylamin	+ Ni, Fe :; + (Co, Fe):;
0,15 m Methylamin	+ (Ni, Fe): ; + (Co, Fe): ;
0,5 m Methylamin	: Co, Ni —; Fe, Ni —; Fe, Cu —; Co, Cu —;
0,1 m bis 0,3 m Pyridin	: Fe, Cu, Ni, Co —;
0,025 m bis 0,1 m KOH	+ Co, Cu: ; + Ni, Cu: ; + Co, Fe: ; +Ni, Fe: ;

[1] Ž. neorg. Chim. **5**, 1090—1094 (1960) [Russisch]. Chem. Inst., Rumän. Akad. Wiss., Jassy. — [2] Es bedeuten: + Wanderung zur Anode, — zur Kathode, ( ) nach beiden Seiten; : Startpunkt. O. Gautsch

Über die photometrische Bestimmung von Nickel mit o-Aminobenzaldehydäthylendiimin berichtet M. Mashima[1]. Das Reagens bildet mit Nickel(II)-ionen, bei p_H-Werten über 9,6, einen roten Niederschlag, der in Benzol löslich ist und so von der wäßrigen Phase getrennt werden kann. Das Absorptionsmaximum der benzolischen Nickelchelatlösung liegt bei 486 nm. Das Lambert-Beersche Gesetz ist hinreichend genau erfüllt. Bestimmbar sind Nickelmengen bis zu 0,2 μg/ml Meßlösung. In Gegenwart tartrathaltiger Natronlauge ist Nickel neben einem 5000fachen

Überschuß an Eisen(III)-ionen mit guter Genauigkeit bestimmbar. Größere Natriumsalzmengen mit Ausnahme von Natriumacetat, sowie Aluminium-, Chrom-, Cadmium-, Mangan-, Zink- und Antimonsalze stören die Nickelbestimmung nicht.

[1] Jap. Analyst **9**, 269—271 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Niigata Univ. (Japan). H. Zimmer

Eine Rutheniumbestimmung für weniger als 1 ppm Ru geben C. Surasiti und E. B. Sandell[1] bekannt. Das Ruthenium wird mit Silber(II)-oxyd oxydiert und mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Zur Bestimmung verfolgt man die katalytische Wirkung des Ru auf die Reaktion zwischen As^{III} und Ce^{IV} in schwefelsaurer Lösung spektrophotometrisch. Os stört und muß abgetrennt werden. — *Arbeitsweise.* Eine Probe mit 0,005—0,1 μg Ru wird von etwa anwesenden Halogeniden befreit. Man raucht mit 5 ml Schwefelsäure (1 + 1) 30 min ab, nimmt mit Wasser auf und raucht wiederum ab. Starke Oxydationsmittel wie Salpetersäure werden schon vorher durch Eindampfen mit konz. Salzsäure entfernt. Falls Os auch bestimmt werden soll, setzt man vor dem Abrauchen außerdem Eisen(II)-sulfat zu, um Verluste zu vermeiden. — *Abtrennung von Os.* Sind weniger als das 50—100fache des Ru an Os vorhanden, so verfährt man wie folgt: a) Die Lösung wird 2 m an Schwefelsäure gemacht. Das Volumen soll 40 ml nicht übersteigen. Dann setzt man 0,1 n Kaliumpermanganatlösung zu, bis eine Rosafärbung bestehen bleibt. Nach 2—3 min wird der Überschuß mit 50 mg Eisen(II)-ammoniumsulfat, die in 1—2 ml Wasser zugegeben werden, zerstört. In 1—2 min gibt man 15 ml konz. Salpetersäure zu (die Lösung soll dann 5—6 m daran sein). Jetzt wird mit 4mal 10 ml Tetrachlorkohlenstoff das Os je $^1/_2$ min ausgeschüttelt. — b) Sind große Mengen Os vorhanden, so wird die Ausgangslösung auf 100 ml verdünnt, so daß sie 0,5 —1m an Schwefelsäure ist, mit etwas Perhydrol versetzt und auf die Hälfte eingekocht. Das Eindampfen mit Wasserstoffperoxyd wird nach Verdünnen mit Wasser noch 2mal wiederholt. — *Bestimmung von Ru.* In der von Os befreiten Lösung werden 0,5 g AgO gelöst. (Ist die Lösung nach b behandelt worden, so wird das Silberoxyd in wenig 5 m Salpetersäure gelöst zugegeben). Nach 10 min extrahiert man das Rutheniumtetroxyd mit 3mal 10 ml Tetrachlorkohlenstoff und schüttelt die vereinigten Extrakte mit 5 ml 2 m Schwefelsäure aus, die wenig AgO enthält. Der Extrakt wird 2 Std mit 10 ml 2 m Schwefelsäure und 3,2 g Na_2SO_3 geschüttelt und zentrifugiert. Die wäßrige Lösung, die nun das Ru enthält, wird auf 25° C gebracht. Dann entnimmt man 2 ml, gibt sie mit 1 ml Cer(IV)-ammoniumsulfatlösung (0,16 n in 2 n Schwefelsäure) in eine Spritze und stellt die Temperatur nochmals genau ein (10 min). So rasch wie möglich gibt man diese Lösung zu 1 ml Arsenlösung (siehe unten) in ein 20 ml-Becherglas. (An Stelle einer Spritze kann auch ein kleines Becherglas verwendet werden; die Lösung wird dann in einem Guß zugegeben). Man setzt eine Stoppuhr in Gang und verfolgt in einer 1 cm-Zelle die Absorptionszunahme bei 488 nm gegen Wasser. Bei 60% Absorption liest man die Zeit ab. Der Leerwert beträgt für 1 ml Arsenlösung und 2 ml Wasser 22%. Es gilt die Gleichung Ru in ppm = 0,0057 (l/t — 0,0015). Mit bekannten Mengen Ru stellt man eine Eichkurve auf (Zeit in Minuten gegen ppm). Für 0,002—0,01 ppm Ru ist die Eichkurve gerade. — *Arsenlösung.* Man löst 7,91 g As_2O_3 in 25 ml 1 n Natronlauge, verdünnt mit redest. Wasser auf 200 ml und macht mit verd. Schwefelsäure gegen Lackmuspapier sauer. Man gibt noch Schwefelsäure zu, bis die Lösung 2,0 m daran ist, und verdünnt auf 1 l.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 261—269 (1960). Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn. (USA). Margot Zimmermann

Die spektralphotometrische Bestimmung von Ruthenium, Rhodium und Palladium (einzeln und nebeneinander) als *Oxinate* im Chloroformextrakt beschreiben F. Jasim, R. J. Magee und C. L. Wilson[1]. Das Beersche Gesetz ist für

12,5—150 µg *Ruthenium* bei Photometrierung bei 410 oder 570 nm gültig; 20 bis 140 µg *Palladium* lassen sich durch Photometrieren bei 430 nm bestimmen; 40 bis 140 µg *Rhodium* können bei 425 nm photometrisch bestimmt werden. Liegen alle 3 Platinmetalle nebeneinander vor, so muß das *Palladium* zunächst mit *Triphenylmethylarsoniumjodid* in Chloroform extrahiert werden. Im Original sind die Arbeitsvorschriften genauestens angegeben.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 541—550 (1960). Queens Univ. Belfast (Nord-Irland). KLAUS BRODERSEN

Die Bestimmung von Palladium mit α,β-Dioximinoacetoacet-o-chloranilid beschreiben J. S. DAVE und A. M. TALATI[1]. — *Arbeitsvorschrift.* Ein aliquoter Teil der Palladiumlösung wird mit verd. Salzsäure so auf 200 ml verdünnt, daß die Lösung einen p_H-Wert von 0,4—0,7 hat. Sie wird erwärmt und mit einer ausreichenden Menge einer 1%igen alkoholischen Lösung des Reagenses (siehe unten) versetzt. Die gelbe Fällung wird 30 min auf dem Wasserbad erwärmt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 110—120° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Umrechnungsfaktor auf Pd ist 0,1732. — Das Reagens wird aus Acetoacet-o-chloranilid hergestellt[2]. — Für 100 mg Pd wird 1 g Reagens verwendet. Der Niederschlag entspricht der Zusammensetzung $PdC_{20}H_{18}N_6O_6Cl_2$. Die Fällung wird zwischen p_H 0,1 und 10,1 vollständig. Während Nitrat sogar bei der Fällung aus alkalischer Lösung fehlerhafte Ergebnisse bringt, stören Chlorid, Sulfat, Acetat, Quecksilber, Zink, Cadmium, Chrom, Eisen, Antimon, Kobalt, Zinn, Calcium, Barium, Magnesium, Nickel, Kupfer, Natrium und Kalium bei p_H 0,4—0,7 nicht, wenn die Fällung 2mal mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen wird.

[1] J. Indian chem. Soc. **36**, 838—840 (1959). Textile Chem. Dpt., Fac. Techn. & Engng. und Chem. Dpt., Fac. Sci., M. S. Univ. Baroda (Indien). — [2] DAVE, J. S., u. A. M. TALATI: Current Sci. **26**, 326 (1957). R. ELLMER

Die mikroheterometrische Bestimmung von Platin(IV), Palladium(II) und Gold(III) mit Papaverin bei Anwesenheit von Chlorid, Bromid, Jodid bzw. Rhodanid und die von Papaverin selbst beschreiben M. BOBTELSKY und M. M. COHEN[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]. Als Niederschläge entstehen fast ausschließlich Verbindungen, die 2 Moleküle Papaverin auf 1 Metallion enthalten. Nur bei Platinjodid sind 4 Moleküle Papaverin je Metallion enthalten. Noch zehntel Milligramme der Metallionen lassen sich erfassen. Die Durchführung der Bestimmung der 3 Kationen (auch nebeneinander) und die der Papaverinbestimmung mit Palladium- oder Goldchloridlösung bei Anwesenheit von Rhodanid wird ausführlich erläutert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 42—56 (1960). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 485, 532 (1960); vgl. diese Z. **179**, 38 (1961). KLAUS BRODERSEN

Die Trennung von Platin, Palladium, Gold und Kupfer mit Hilfe der *Zirkular-Papierchromatographie* beschreibt T. H. V. SETTY[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]. Der Verf. hat als Lösungsmittel ein Gemisch aus 85 ml Alkohol, 10 ml konz. Salzsäure und 5 ml Wasser verwendet, bei 25 ± 2° C gearbeitet und festgestellt, daß mit steigender Kettenlänge der Alkohole (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol) die R_f-Werte der Kationen im allgemeinen absinken: bei Cu^{2+} von 0,87—0,44; bei Pd^{2+} von 0,97—0,70; bei Pt^{4+} von 0,967—0,86; (bei Au^{3+} dagegen von 0,95—1,00 steigen). Der Verf. berichtet weiter, daß bei Verwendung von Butanol, das mit Salzsäure verschiedener Konzentration gesättigt wurde, die R_f-Werte für die Kationen mit wachsender Konzentration der zur Sättigung verwendeten Salzsäure von 0,1—4 n ansteigen: bei Cu^{2+} von 0,242—0,64; bei Pd^{2+} von

0,58—0,95; bei Au^{3+} von 0,79—0,99; bei Pt^{4+} von 0,55—0,97. Die beste Trennung der 4 Kationen wird erhalten mit einem Gemisch aus 100 ml Benzylalkohol, 10 ml Salzsäure und 6 ml Wasser; die R_f-Werte betragen dann: Cu^{2+} 0,38; Pd^{2+} 0,52; Pt^{4+} 0,89; Au^{3+} 1,00.

[1] Current Sci. **29**, 221—222 (1960). Dep. Chem. Central Coll., Bangalore (Indien). — [2] Current Sci. **25**, 218 (1956). KLAUS BRODERSEN

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Die quantitative Bestimmung des H-, C-, N-, O- und F-Gehaltes in organischen Verbindungen führen P. R. GRAY, D. H. CLAREY und W. H. BEAMER[1] durch Messungen der β-Rückstreuung und der β-Absorption durch. Nach einer kurzen Diskussion der mathematischen Grundlagen werden die Wirkungsquerschnitte der einzelnen Elemente für die Absorption und die Rückstreuung angegeben, die aus Messungen an einer größeren Anzahl von Kohlenwasserstoffen sowie O-, N- und F-haltigen Verbindungen ermittelt wurden. Aus diesen Wirkungsquerschnitten können die Gewichtsteile der betreffenden Elemente in der untersuchten Verbindung berechnet werden. *Zwei-Element-Verbindungen*, wie *Kohlenwasserstoffe*, können sowohl durch Rückstreu- als auch durch Absorptionsmessungen allein analysiert werden; die nach beiden Verfahren erhaltenen Werte stehen in guter Übereinstimmung. *Drei-Element-Verbindungen* dagegen verlangen zur vollständigen Analyse Messungen nach beiden Methoden; bei *Verbindungen mit vier oder mehr Elementen* kann die Methode nur dann angewandt werden, wenn der Gehalt an mindestens einem Element bekannt ist. Die zu untersuchenden Proben müssen frei von Elementen mit höheren Ordnungszahlen (wie Cl oder Br) sein, da wegen der Abhängigkeit der Rückstreuung von Z^2 schon geringe Gehalte (z. B. 0,1% Br) beträchtliche Fehler hervorrufen. Die für eine größere Zahl von Kohlenwasserstoffen sowie O-, N- und F-haltigen Verbindungen angegebenen Elementaranalysen stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Feste Verbindungen werden zur Analyse in einem geeigneten Lösungsmittel (Wasser, Äthanol, Toluol und ähnliches) gelöst. — *Meßanordnung.* Als β-Quelle dient eine 30 mc $^{90}Sr/^{90}Y$-Quelle, deren hauptsächliche β-Komponente eine Energie von 2,26 MeV hat. Die Probe befindet sich bei den Absorptionsmessungen in einer Küvette aus rostfreiem Stahl, die auf beiden Seiten Glimmerfenster von 16 mm ⌀ und 0,13 mm Dicke hat; über die Küvetten für Rückstreumessungen wurde von den Verff. schon in einer früheren Arbeit[2] berichtet. Die in einer Ionisationskammer gemessenen Impulsraten werden über Elektrometer und Verstärker auf einen Schreiber übertragen. Da einmal die Dichte der zu untersuchenden Verbindungen die Impulsraten besonders bei den Durchlässigkeitsmessungen stark beeinflußt, andererseits aber auch die Arbeit des Elektrometers stark von der Temperatur abhängt, wird die gesamte Meßanordnung in einer wärmeisolierten Box auf 30,0 ± 0,1° C temperaturkonstant gehalten.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 582—589 (1960). The Dow Chemical Co., Midland, Mich. (USA). — [2] GRAY, P. R., D. H. CLAREY u. W. H. BEAMER: Analyt. Chemistry **31**, 2065 (1959); vgl. diese Z. **176**, 136 (1960). K. H. NEEB

Für die Bestimmung von Quecksilber, besonders in organischen Verbindungen, beschreiben F. MARTIN und A. FLORET[1] zwei Verfahren. Beim ersten, für Mikro- und Halbmikroanalysen geeignet, wird die Substanz zusammen mit Calciumsulfid im Luftstrom geglüht. Der entweichende Quecksilberdampf wird auf einer Goldfolie

aufgefangen. Beim zweiten, von den Verff. schon früher beschriebenen Verfahren[2] wird die Probe im Wasserstoffstrom thermisch zersetzt und zusammen mit Sauerstoff, der Brom enthält, in der Knallgasflamme verbrannt. Das entstehende Quecksilberbromid wird in Wasser aufgefangen und potentiometrisch mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat titriert. — *Ausführung.* 1. Ein Quarzrohr (120×8 mm) verschließt man an der einen Seite mit Quarzwolle, bringt eine 2 cm lange Schicht von Calciumsulfid darauf, anschließend die Einwaage mit 1—20 mg Hg, wieder eine 2 cm lange Schicht von Calciumsulfid und verschließt auch die andere Seite mit Quarzwolle. Dann mischt man, schiebt das Rohr in das Verbrennungsrohr aus Quarz, leitet Luft hindurch (1 Blase/sec) und erhitzt langsam auf 750—800° C. Um ein Zurückwandern der Gase zu verhindern, wird das Quarzrohr nach hinten durch eine ziemlich dicht sitzende Quarzampulle abgeschlossen. Die entweichenden Gase gehen zunächst durch Bimsstein, der mit Silbernitratlösung getränkt ist, und anschließend über ein gerolltes Goldplättchen (2—4 cm lang, 2—3 mm breit), welches sich ebenfalls in einem Quarzrohr befindet. Das Absorptionsrohr wird mit einem feuchten Lappen gekühlt. Nach Beendigung der Verbrennung läßt man abkühlen, spült das Goldplättchen mit Wasser und Aceton ab, trocknet 30 min bei 80° C, läßt 30 min im Exsiccator stehen und wägt. Die Apparatur wird vor der Analyse unter Durchleiten von Luft ausgeheizt. — 2. Über die erhitzte Probe leitet man Wasserstoff, der in einem Daniellschen Hahn mitSauerstoff, der durch Bromwasser geleitet wurde, verbrannt wird. Die Verbrennungsprodukte leitet man durch einen Schlangenkühler und fängt sie in etwa 10 ml Wasser auf. Diese Lösung entfärbt man vorsichtig mit Hydrazinhydrochlorid, fügt noch einen Überschuß von 100 mg hinzu, rührt 2 min, versetzt mit 10 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung und verdoppelt das Volumen mit Pyridin. Anschließend titriert man mit 0,01 m Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung mit einem Silber-Kalomelelektrodenpaar. Die Maßlösung muß täglich in gleicher Weise gegen $HgCl_2$ eingestellt werden.

[1] Bull. Soc. chim. France **1960**, 610—613. Société des Usines Chim. Rhône-Poulenc, Vitry-sur-Seine (Frankreich). — [2] Martin, F., u. A. Floret: Chim. analytique **41**, 181 (1959); vgl. diese Z. **174**, 202 (1960). G. Denk

Stickstoff. *Die Mikro- und Halbmikrobestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen* vereinfacht J. Léger[1] in einigen Punkten und ermöglicht dadurch die Ausführung der Analyse in 25—30 min. Das Verbrennungsrohr aus Quarz wird vom Azotometer her gefüllt mit CuO-Draht, einem Kupferdrahtnetz, das mit Methanol reduziert worden ist, und einem Kupferdrahtnetz, das in der Flamme oxydiert worden ist. Die Füllung wird mit einem feststehenden Ofen auf 700° C erhitzt. Anschließend folgt ein Quarzschiffchen mit der Substanz, bedeckt mit CuO-Pulver. Abgeschlossen wird das Rohr durch ein CuO-Drahtnetz. Beides wird mit einem verschiebbaren Ofen langsam erhitzt. Das Kohlendioxyd wird ohne weitere Reinigung einem Kippschen Apparat entnommen oder durch Verdampfen von festem CO_2 gewonnen. Die Einwaage beträgt bei der Mikrobestimmung (1,25 ml-Azotometer) 1—15 mg, bei der Halbmikrobestimmung (4 ml-Azotometer) 15—30 mg. Die Fehler liegen bei 0,2% absolut. — Entsteht bei der Verbrennung NO, NO_2 oder CO, was z. B. bei verschiedenen Heterocyclen oder explosiven Substanzen der Fall sein kann, so empfiehlt es sich, die Probe mit 10 bis 20 mg Glucose zu mischen.

[1] Chim. analytique **42**, 24—27 (1960). Collège de France, Lab. Chim. org. l'Ecole Pratique des Hautes Etudes Paris (Frankreich). G. Denk

Eine Schnellmethode zur Stickstoffbestimmung beschreibt H. Trutnovsky[1]. Um die Probe schneller und vollständig verbrennen zu können, wird während der Verbrennungsperiode reiner Sauerstoff in das Verbrennungsrohr geleitet. Der Sauerstoff wird aus Mangandioxid und Perhydrol hergestellt. Die Rohrfüllung

besteht aus feinkörnigem Nickeloxid, das in einem Quarzrohr auf 850° C erhitzt wird. Die Kupferschicht (zur Reduktion der Stickoxide) ist endständig angeordnet und wird auf 550° C erhitzt. — *Arbeitsweise.* Nachdem man die Apparatur mit Kohlendioxid luftfrei gespült hat, leitet man reinen Sauerstoff (3—4 ml/min) ein und beginnt mit der Verbrennung der Probe, die nach 4 min beendet ist. Man stellt hierauf die Sauerstoffzufuhr ab und spült den entstandenen Stickstoff mit Kohlendioxid (4 Blasen/sec) in das Azotometer. Nach 5 min Spülzeit ist die Bestimmung beendet. Für den im Perhydrol gelösten Luftstickstoff werden 2% + 0,003 ml Korrektur je Analyse abgezogen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 157—159. Inst. f. org. u. pharmaz. Chem. d. Univ. Graz (Österreich). G. Kainz

Die Bestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen mit Hilfe der Indantrionhydrat-Methode beschreibt S. Jacobs[1] in Fortsetzung einer früheren Arbeit[2]. Das durch Mineralisieren mit Schwefelsäure entstandene Ammoniak reagiert mit Indantrionhydrat zu einem roten Farbkomplex, der bei 570 nm potometriert wird. — *Arbeitsweise.* Flüssige Proben werden mit einer Agla-Spritze abgemessen (0,01—0,10 ml), feste Substanzen auf der Mikrowaage genau gewogen. Man gibt 0,25 ml Schwefelsäure und 2—3 mg Katalysator zu (Kaliumsulfat, Kupfersulfat, Quecksilber(II)-oxyd und Selen im Verhältnis 15:5:5:1 gemischt) und zersetzt im Mikro-Kjeldahl-Kolben oder im abgeschmolzenen Pyrex-Rohr. Den Serumproben oder Proteinhydrolysaten werden nach 45 min Erhitzen 0,2 ml 30%ige Wasserstoffperoxidlösung zur Klärung der Schwefelsäure zugesetzt. Danach wird noch 2—$2^1/_2$ Std weiter erhitzt. Die Bombenrohre werden in einer Messinghülse mit Eisenschutzmantel 30 min auf 460—480° C erhitzt. Zum abgekühlten Reaktionsgemisch gibt man 2 ml 0,4 m Natriumcitratpufferlösung (400 ml 1 n Natronlauge + 42,0 g Citronensäure im Liter; p_H 5,0) zu und neutralisiert mit carbonatfreier konz. Natronlauge. Die erforderliche Menge wird in einer Vergleichsprobe durch Titration bestimmt. Die Probelösung wird in einen 5 ml-Meßkolben übergeführt, mit Citratpufferlösung nachgewaschen und aufgefüllt. 3mal je 0,25 ml dieser Lösung werden mit Pufferlösung auf 2,0 ml verdünnt, mit 2,0 ml 2%iger Reagenslösung versetzt (50 ml einer 4%igen Lösung von Indantrion-Hydrat in Methylcellosolve werden mit 25 ml Wasser, 25 ml Natriumacetatpufferlösung von p_H 5,5 und 0,08 g $SnCl_2$ versetzt) und in mit Metallkapseln verschlossenen Reagensgläsern 30 min in ein Wasserbad von 100° C erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 6,0 ml Äthanol-Wasser (1 + 1) aus einer automatischen Pipette zu und mißt die optische Dichte bei 570 nm mit 1 cm-Zellen. — Verwendet man nur $^1/_{10}$ aller Lösungs- und Reagensmengen, so können auch noch Submikromengen (0,56 μg N in 0,2 ml) mit guter Genauigkeit bestimmt werden.

[1] Analyst **85**, 257—264 (1960). Nat. Inst. Med. Res., Mill Hill, London (England). — [2] Nature (London) **183**, 262 (1959). H. Garschagen

Eine modifizierte Reinigungsmethode für Stickstoff, der *zur Sauerstoffbestimmung* verwendet wird, beschreiben S. Mizukami, T. Ieky und K. Numoto[1]. Die Verff. benützen an Stelle von Kupfer, das auf 500° C erhitzt werden muß, Raney-Nickel. Dieses kann bereits bei 20° C verwendet werden. — *Darstellung des Präparats.* 40 g Raney-Legierung (100—200 mesh) werden in üblicher Weise mit Lauge behandelt und mit Wasser gewaschen. Dann gibt man das Präparat in ein Glasgefäß (mit Zu- und Ableitung, vgl. Original) und trocknet es 3 Std bei 110—130° C. Bei einem Sauerstoffgehalt von 0,09% im technischen Stickstoff kann das Präparat 6—9 Monate verwendet werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 183—187. Shionogi & Co., Ltd., Imafuku Amagasaki, Hyogo-ken (Japan). G. Kainz

Die Methoden zur Bestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen untersuchen, überprüfen und vergleichen W. J. KIRSTEN und M. E. CARLSSON[1]. Zur Zersetzung der organischen Substanz werden die nasse Veraschung im offenen Rohr, die Verbrennung im Bombenrohr und die Verbrennung in der Sauerstoffflasche herangezogen. Die Endbestimmung wird entweder spektrophotometrisch als Phosphormolybdänsäure oder Molybdänblau vorgenommen. Die nasse Veraschung ist am einfachsten und schnellsten und ist für die gewöhnlich vorkommenden Phosphorverbindungen bis herab zu wenigen Mikrogrammen gut geeignet. Die Verbrennung im Bombenrohr ist für flüchtige Verbindungen und wäßrige Lösungen gleich gut brauchbar. Die Methode erfordert mehr Zeit und es können keine großen Probeneinwaagen verarbeitet werden. Ein wesentlicher Vorteil ist seine Anwendbarkeit bei sehr kleinen Phosphormengen. Die Verbrennung in der Sauerstoffflasche zeitigt ebenfalls gute Ergebnisse. Hier ist der Zeitverbrauch wieder etwas geringer. Jedoch können wäßrige Lösungen nur nach Eindampfen analysiert werden. Es besteht die Gefahr, zu tiefe Werte zu erhalten. — Zur Extraktion der Phosphormolybdänsäure wird Amylacetat empfohlen. Schon die erste Extraktion ist quantitativ und trennt alle störenden Substanzen und Silicomolybdänsäure ab. Am schnellsten, einfachsten und genauesten ist die colorimetrische Messung des gelben Phosphormolybdänsäurekomplexes bei 400 oder 430 nm. Wird eine geringere Empfindlichkeit gewünscht, so kann bei 460 nm gemessen werden. Die Molybdänblau-Methoden wendet man bei Anspruch auf höchste Empfindlichkeit an.

[1] Microchemic. J. **4**, 3—31 (1960). Res. Lab., Pharmacia Ltd., u. Inst. Med. Chemistry, Univ. Uppsala (Schweden). MARGOT ZIMMERMANN

Schwefelbestimmung. H. SOEP und P. DEMOEN[1] befaßten sich mit der titrimetrischen Bestimmung von Sulfat, das sich bei der Verbrennung organischer Schwefelverbindungen nach der Methode von W. SCHÖNIGER[2] bildet. Sie erprobten 3 Titrationsmethoden: 1. Titration mit Bariumperchlorat (Indicator: Thorin) nach H. WAGNER[3], 2. mit Bariumnitrat (Indicator: Alizarinsulfonat) nach M. BOETIUS[4] und 3. mit Bleinitrat (Indicator: Dithizon) nach E. E. ARCHER[5] bzw. D. C. WHITE[6]. Es wird die 3. Methode empfohlen, da bei der 1. Methode Chlorid, Nitrat sowie Alkalimetalle stören, während die 2. Methode keinen scharfen Umschlag ergibt. Für die *Verbrennung von Sulfonamiden* wird ein Zusatz von Natriumperoxyd zur Probe empfohlen, da die Resultate sonst zu niedrig ausfallen. Zur Einwaage von flüchtigen Substanzen wird ein Papierröllchen benützt, das innen gummiert ist. — *Arbeitsweise.* Die Probe (etwa 0,1 mg Schwefel) wird wie üblich nach SCHÖNIGER verbrannt. Als Absorptionsflüssigkeit dienen 2 ml 0,1 n Natronlauge + 3 ml Wasser + 3 bis 4 Tr. Perhydrol. Nach der Verbrennung wird mit 1—2 Tr. Salpetersäure angesäuert und (zur Entfernung von Chlorid) zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 1—2 ml Wasser aufgenommen und erneut eingedampft. Dann löst man den Rückstand in 1 ml 1%iger Harnstofflösung und dampft nochmals ein. Nach Zugabe von 1—2 Tr. Bromphenolblau neutralisiert man mit 0,02 n Ammoniaklösung oder Salpetersäure, gibt 1 ml verd. Essigsäure, 25 ml Aceton und 0,6—0,8 ml 0,05%ige Dithizonlösung (in Aceton) hinzu und titriert mit 0,02 n Bleinitratlösung bis zur Farbänderung von Grün über Grau nach Rot. In gleicher Weise bestimmt man auch den Blindwert der Reagentien.

[1] Microchemic. J. **4**, 77—87 (1960). Forschungslab. Dr. C. Janssen, Beerse (Belgien). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956). — [3] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 19; vgl. diese Z. **158**, 439 (1957). — [4] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 321; vgl. diese Z. **166**, 286 (1959). — [5] Analyst **82**, 208 (1957); vgl. diese Z. **160**, 46 (1958). — [6] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 254; vgl. diese Z. **174**, 52 (1960). G. KAINZ

Die Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen führen A. Le Berre und J. Léger[1] durch *Verbrennung im Hochfrequenzofen* bei 1300—1500° C und Titration des entstehenden Schwefeldioxyds mit Kaliumjodat aus. Die Einwaage mit etwa 1 mg S wird in einem Tiegel, der sich in einem senkrecht stehenden Quarzrohr befindet, entweder mit einer Schicht von 200—300 mg MgO und diese mit 0,75—1 g analysenreinem Eisenpulver bedeckt, oder einfacher ist es, lediglich auf den Tiegel mit der Einwaage ein passendes Stück Carborundum zu legen. Durch das Quarzrohr wird Sauerstoff geleitet; die Verbrennung dauert bei Verwendung von Eisen 4—6 min, bei SiC 2—3 min. Die Absorptionslösung für das entweichende SO_2 besteht aus 100 ml verd. Salzsäure (15 ml konz. Salzsäure/l) und 4 ml einer Lösung aus 4,5 g löslicher Stärke + 7,5 g KJ in 500 ml. Als Maßlösung dient KJO_3-Lösung (0,2225 g/l). Die Absorptionslösung wird vor der Verbrennung durch einige Tropfen KJO_3-Lösung blau gefärbt. Während der Verbrennung wird laufend KJO_3-Lösung zugegeben, so daß die ursprüngliche Blaufärbung erhalten bleibt. Die Werte müssen mit einem Korrekturfaktor multipliziert werden, der durch Verbrennen einer organischen Verbindung bekannter Zusammensetzung oder durch Zersetzung von Na_2SO_4 erhalten wird.

[1] Chim. analytique **42**, 191—194 (1960). Collège de France und Lab. de Chimie Ind. du C.N.A.M., Paris (Frankreich). G. Denk

Für die Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen ist nach A. Steyermark, E. A. Bass, C. C. Johnston und J. C. Dell[1] die Carius-Verbrennung[2] bei solchen Substanzen nicht geeignet, die den Schwefel in lockerer Bindung (SH-Gruppen) enthalten, oder die schwer oxydierbar sind. Im ersten Fall treten schon Schwefelverluste auf, bevor das Rohr zugeschmolzen ist; im zweiten Falle ist die Zersetzung der Substanzen unvollständig. Verff. empfehlen für diese Verbindungen eine modifizierte Schöniger-Verbrennung mit anschließender Titration. Sie geben folgende *Arbeitsvorschrift* an: Die Probe wird auf dem Papier abgewogen (flüssige Proben in Methylcellulose-Kapseln) und in üblicher Weise nach Schöniger verbrannt. Als Absorptionsflüssigkeit dienen 10 ml 0,01 n Natronlauge. Die Probengröße soll so bemessen sein, daß bei der Titration etwa 3—5 ml 0,01 n $BaCl_2$-Lösung verbraucht werden; das entspricht etwa einem Schwefelgehalt von 0,48—0,8 mg S. Nach der Verbrennung wird die Lösung in ein 100 ml-Becherglas überführt und nach a) oder b) weiterbehandelt. Beide Verfahren geben gute Ergebnisse. Verff. bevorzugen a). *a)* Man versetzt die Lösung mit 1 ml rauchender Salpetersäure (D 1,49—1,50), bringt auf dem Dampfbad zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, überführt in die Küvette und titriert wie üblich[3] mit 0,01 n Bariumchloridlösung und Tetrahydroxychinon als Indicator. Fluorid stört nicht. — *b)* Man tropft Bromwasser zu der Lösung bis die Bromfarbe bestehen bleibt, gibt 1,1 ml 0,1 n Salzsäure zu und dampft auf dem Dampfbad ein. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und wie oben titriert.

[1] Microchemic. J. **4**, 55—58 (1960). Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J. (USA). — [2] Steyermark, A., E. A. Bass u. B. Littman: Analyt. Chemistry **20**, 587 (1948); vgl. diese Z. **139**, 291 (1953). — [3] Ogg, C. L., C. O. Willits u. F. J. Cooper: Analyt. Chemistry **20**, 83 (1948); vgl. diese Z. **129**, 406 (1949). Margot Zimmermann

T. Sudo, D. Shimoe und T. Tsujii[1] verbrennen die Probe *zur Mikrobestimmung von Schwefel* im Sauerstoffstrom an einem Platinkontakt bei 800° C. Das gebildete Schwefeldioxid wird über einen 2. Platinkontakt geleitet, um es in Schwefeltrioxid überzuführen; die Temperatur dieses Kontaktes soll 400—500° C betragen. Das Schwefeltrioxid wird an Silberwolle bei 390—410° C absorbiert.

[1] Jap. Analyst **9**, 109—112 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kurosaki Factory, Mitsubishi Chem. Ind. Ltd. (Japan). G. Kainz

IV. Spezielle analytische Methoden

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Über die Titration einer Anzahl pharmazeutischer Präparate in nichtwäßriger Lösung berichten L. Y. Johnson und T. E. Byers[1]. Mit 0,1 n Lithiummethylatlösung lassen sich *Barbitursäurepräparate, Carboxylsäuren (Salicylsäure, Acetylsalicylsäure, p-Aminobenzoesäure)* und *saure Salze (Procainhydrochlorid, Chinidinsulfat)* titrieren. Die Substanzen werden in Dimethylformamid gelöst; als Indicator dient eine 1%ige Lösung von Thymolblau in Dimethylformamid. Salze der *Barbitursäure und ihrer Derivate, heterocyclische Stickstoffverbindungen, Sulfate von Aminen (Chinidinsulfat, Chininsulfat, Amphetaminsulfat)* werden in Eisessig mit 0,1 n Perchlorsäure gegen Methylviolett (1%ige Lösung in Eisessig) titriert. Ebenso lassen sich Halogenide von Aminen und anderen schwachen Basen nach dem Erhitzen mit Quecksilberacetat bestimmen. Meist können die Arzneimittel direkt titriert werden, ohne die fragliche Verbindung zu isolieren. — Die *0,1 n Lithiummethylatlösung* wird dargestellt aus 600 mg Lithium und 150 ml wasserfreiem Methanol. Nach dem Verdünnen auf 1 l mit Benzol wird sie gegen Benzoesäure eingestellt. Zur Darstellung der *0,1 n Perchlorsäure* werden 8,5 ml 72%ige Perchlorsäure mit 200 ml Eisessig und 20 ml Essigsäureanhydrid gemischt und auf 1 l verdünnt. Die Einstellung erfolgt gegen Kaliumhydrogenphthalat.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 255—259 (1960). Food and Drug Administ., Cincinnati, Ohio und Detroit, Mich. (USA). G. Denk

Über eine analytische Untersuchung von 1-Piperidino-2-methyl-3-p-tolylpropanon berichtet I. Gyenes[1]. Zur Identifizierung ist die Bestimmung des Schmelzpunktes des salzsauren Salzes nicht verläßlich, weil dieser von der Geschwindigkeit des Anheizens und von der Glasart der Capillare abhängt. Der Brechungskoeffizient der freien Base eignet sich zum Vergleich von Proben im Betrieb. Die Unterscheidung der salzsauren Salze von Piperidinomethyltolylpropanon, Piperidinomethylcyclohexanon und Piperidinomethyltetralon gelingt mit den Farbreaktionen von Petzold, Janovsky-Bittó bzw. Gyenes. Das Piperidinomethyltolylpropanon kann auch identifiziert werden, indem man das Äquivalentgewicht des Pikrates durch Titration in wasserfreiem Medium (Chlorbenzol-Essigsäure-Essigsäureanhydrid 9:9:2, oder Chlorbenzol-Propionsäureanhydrid 9:9:2) potentiometrisch, oder gegen Methylviolett-Tropäolin 00 mit 0,01 n Perchlorsäure bestimmt. Im UV-Licht zeigt die Base bei 255 nm, das salzsaure Salz bei 253 nm ein Absorptionsmaximum. Das IR-Spektrum beweist, daß in der unzersetzten Base keine Keto-Enoltautomerie besteht, und weder eine OH-, noch C=C-Frequenz anwesend ist. — Die quantitative Bestimmung durch Titration der Aminogruppe mit Perchlorsäure oder der Oxogruppe mit Hydroxylamin, ist in wasserfreier Lösung möglich. Die letzte Methode ist spezifischer. Für die Bestimmung mit 0,05 bzw. 0,01 n Perchlorsäure werden 70—120 mg Substanz in einem Jodzahlkolben in einer Lösung von 0,3 g Quecksilber(II)-acetat in 8 ml Eisessig und 12 ml Essigsäureanhydrid gelöst und vor Licht geschützt 100 min stehengelassen. Nach Zugabe eines Tropfen 1%iger Kristallviolettlösung in Eisessig wird mit Überchlorsäure auf Blau titriert. Unter diesen Umständen erhöhen nicht acylierbare Verbindungen mit kleinem Molgewicht das Ergebnis. — Die Bestimmung mit Hydroxylamin kann mit dem vom Verfasser abgeänderten Verfahren von L. D. Metcalfe und A. A. Schmitz[2] geschehen. In einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben werden 130—150 mg Substanz mit 10 ml 0,1 m n-Tributylamin und 10 ml 0,1 m Hydroxylaminhydrochloridlösung, beide im Methanol-Isopropanol Gemisch (35:65), versetzt, 5—10 min auf 71—73° C erwärmt, dann 50—55 min bei 69—70° C stehengelassen. Nach dem Erkalten gibt

man 3 Tr. Indicatorlösung (0,5 g Dimethylgelb + 0,05 g Methylenblau in 60 ml Methanol) zu und titriert mit 0,1 n Salzsäure in Propylenglykol-Chloroform 1:1 auf Rotbraun. — Da Feuchtigkeit auf Piperidinomethyltolylpropanonhydrochlorid zersetzend wirkt und dabei Piperidinhydrochlorid und Vinylketonderivat entsteht, kann zur Bestimmung des ersteren das Verfahren des Verfassers[3] benützt werden. Vinylketon wird mit Wasserdampf destilliert und in einer Vorlage, welche 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 0,025%iger Essigsäure enthält, gesammelt. Das Destillat wird 10 min auf 75 ± 2° C erwärmt und nach Erkalten, die durch das Vinylketonhydrazon verursachte gelbe Trübung im Nephelometer gemessen.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 55—61 (1960) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Köbányai Gyógyszerárugyár, Budapest (Ungarn). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 138 (1955); vgl. diese Z. **150**, 313 (1956). — [3] Gyenes, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 10 (1958); vgl. diese Z. **165**, 396 (1959). J. Plank

Die Methoden zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung der Lysergsäurederivate im Mutterkorn wurde von H. Speichert[1] verglichen. Sie beruhen auf der Farbreaktion der Lysergsäure mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Überprüft wurden die Vorschriften der Britischen (1948), Tschechoslowakischen (1954), Polnischen (1954), Sowjetrussischen (1952) und Ungarischen (1954) Pharmakopöen sowie Mikromethoden von M. Bekesy[2], W. Debska und H. Speichert[3], A. Silber und T. Schulze[4], W. Rumpel[5] und R. Fischer und M. Hecht[6]. Es zeigte sich, daß keines dieser Verfahren voll befriedigt. Für die Polnische Pharmakopoe IV müßte eine neue Methode ausgearbeitet werden, die eine sehr gute Zerkleinerung des Rohstoffs, die Entfettung mit Äther im Soxhlet und die getrennte Bestimmung der in Wasser löslichen und unlöslichen Alkaloide vorsieht. Als Vergleichssubstanz wird Ergometrinmaleinat empfohlen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 291—298 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Staatl. Forsch. f. medizin. pflanzliche Materialien, Poznań (Polen). — [2] Biochem. Z. **302**, 187 (1939). — [3] Acta polon. pharmac. **14**, 137 (1957). — [4] Pharmazie **8**, 675 (1953); vgl. diese Z. **145**, 319 (1955). — [5] Pharmazie **10**, 204 (1955); vgl. diese Z. **153**, 160 (1956). — [6] Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta **38**, 538 (1951); vgl. diese Z. **150**, 80 (1956). H. Freytag

Über die Bestimmung von Adrenalin in Gegenwart von Abbauprodukten berichten T. Higuchi, T. D. Sokoloski und L. C. Schroeter[1]. Es handelt sich um eine Modifikation der Methode der U.S.P. XV zur Bestimmung von L-Adrenalin in pharmazeutischen Präparaten. Nach dieser Vorschrift wird Adrenalin zu O^3,O^4N-Triacetyladrenalin acetyliert, extrahiert und photometrisch oder gravimetrisch bestimmt. Verff. stellen fest, daß die Acetylierung nach 2 min beendet ist und eine längere Dauer störende Nebenprodukte liefert. Außerdem ersetzen sie die Extraktion durch Chromatographie an Celite 545, wodurch das Resultat, wie eingehende Untersuchungen zeigen, verbessert wird.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **48**, 553—557 (1959). Univ. Madison, Wisc. (USA). E. Müller, Würzburg

Über die spektrophotometrische Bestimmung von Äthinylœstradiol und Methyltestosteron in pharmazeutischen Präparaten berichten S. Klein, A. E. James und M. M. Tuckerman[1]. Liegen Äthinylœstradiol und Methyltestosteron im Verhältnis 6:1 bis 1:4 vor, lassen sie sich direkt bestimmen, indem man einmal in 0,01 n Salzsäure-Methanol bei 241 nm und einmal in 0,3 n Kalilauge-Methanol bei 298 nm mißt. In Handelspräparaten, die ein Verhältnis von 1:200 bis 1:500

aufweisen, ist das Verfahren nicht anwendbar. Man kann hier nur Methyltestosteron direkt bei 241 nm bei saurer Reaktion bestimmen. Für die Bestimmung des anderen Steroides ist in diesem Fall vorherige Trennung erforderlich.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **49**, 314—316 (1960). Univ. Philadelphia, Pa. (USA). E. Müller, Würzburg

4. Analyse von biologischem Material

Eine Methode zur Mikrobestimmung von Quecksilber in biologischem Material tierischen Ursprungs teilen R. Truhaut und C. Boudène[1] mit. Sie ist zwar zeitraubend, aber außerordentlich spezifisch und gestattet mit einer Fehlerbreite von etwa 5% noch 0,05 μg Quecksilber zu bestimmen. Nach eingehenden Untersuchungen unter Berücksichtigung bekannter Verfahren entwickeln Verff. folgende Methode mit der dazugehörigen in den Abb. 1 und 2 wiedergegebenen Apparatur. — *Ausführung.* In dem Kolben der Abb. 1 versetzt man 10—20 g *Blut* oder 2—5 g *Organgewebe* (genau abgewogen) bzw. 50 ml *Harn*, für den nachher noch 2 ml Perhydrol und 1—2 ml Salpetersäure erforderlich sind, mit 5 ml konz. Schwefelsäure, bringt den Kühler in Stellung 1 und erhitzt schwach bis zur vollständigen Lösung der Proteine. Durch das Kühlerende gibt man vorsichtig in 1 ml-Portionen solange Perhydrol zu, bis bei nicht unterbrochener Erwärmung vollständige Entfärbung eingetreten ist. Nachdem man den Kühler durch Drehen in Stellung 2 gebracht hat, destilliert man in eine Vorlage, die 10 ml eines Gemisches aus gleichen Teilen gesätt. Kaliumpermanganatlösung und 10 Gew.-%iger Schwefelsäure enthält und in die das Kühlerende eintaucht, bis weiße Dämpfe von SO_3 erscheinen. Man bringt den Kühler in Stellung 1, läßt abkühlen, setzt vorsichtig 1 ml

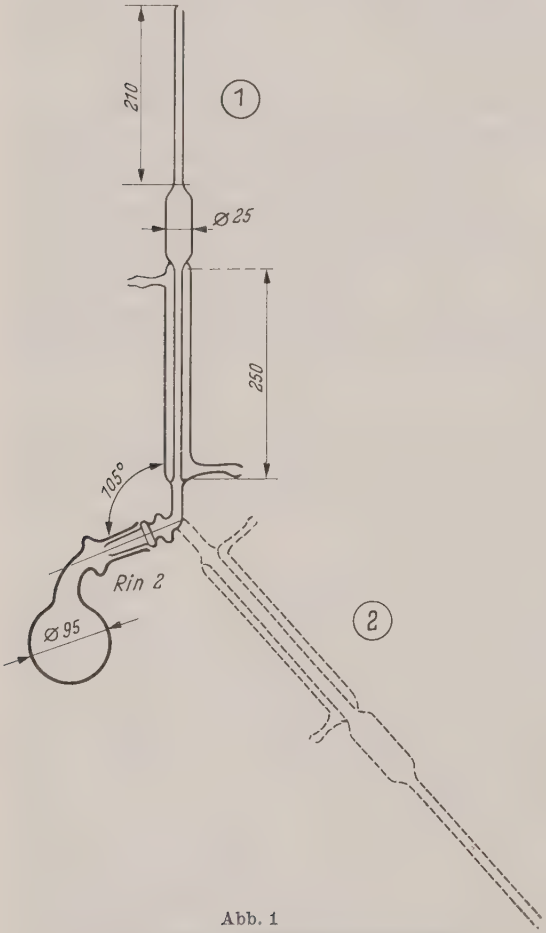


Abb. 1

Abb. 1 u. 2. Apparatur zur Mikrobestimmung von Hg in biologischem Material nach Truhaut und Boudène

reine konz. Salpetersäure zu, erwärmt schwach und gibt noch solange Salpetersäure hinzu, bis eine leicht gelbe Färbung eintritt, erwärmt noch 30 min, läßt abkühlen, entfernt den Kühler und gießt den Vorlageninhalt in den Kolben. Nach Zugabe von 1 g Kaliumpermanganat erhitzt man 1 Std unter Rückfluß, läßt abkühlen und setzt soviel gesätt. Hydroxylaminhydrochloridlösung zu, bis Entfärbung eintritt. Nach Aufkochen am Rückflußkühler gießt man den Kolbeninhalt in die Vorlage, gibt unter Rühren 4 ml 10%ige Harnstofflösung zu, spült den Apparat 3mal mit 20 ml Wasser nach und stellt mit einer 50%igen Natriumacetatlösung auf p_H 2 ein. Man extrahiert das Quecksilber mit 1 ml-Portionen einer verd. Di-β-naphthylthiocarbazonlösung (siehe unten) solange, bis keine Farbänderung nach Schütteln mehr

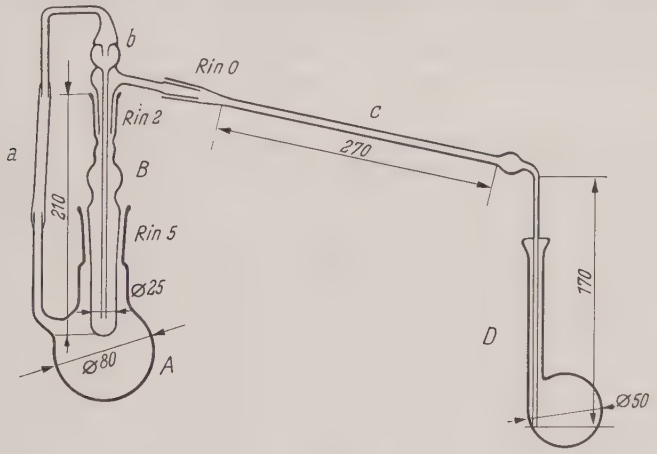


Abb. 2

eintritt und verwendet dann noch einmal reines Chloroform. Die vereinigten Chloroformextrakte gießt man in die leere Vorlage, versetzt mit 4 ml 15 Gew.-%iger Schwefelsäure sowie 2 Tr. gesätt. Kaliumpermanganatlösung und schüttelt gut, bis die Chloroformphase gelb ist, was den quantitativen Übergang des Quecksilbers in die schwefelsaure Lösung anzeigt. Letzte Spuren entfernt man aus der Chloroformphase durch Waschen mit 5 ml Petroläther (?! Ref.), den man seinerseits mit 2 ml 15%iger Schwefelsäure + 1 Tr. gesätt. Permanganatlösung wäscht. Die schwefelsauren Lösungen (4 + 2 ml) gibt man in den Rundkolben, versetzt mit 1 ml gesätt. Permanganatlösung und erhitzt 30 min am Rückflußkühler. Nach etwas Abkühlen läßt man durch den Kühler 3,5 ml konz. Schwefelsäure zulaufen, erhitzt 15 min und achtet darauf, daß immer ein Permanganatüberschuß vorhanden ist. Nach Abkühlen gibt man den Kolbeninhalt in Teil B der Abb. 2, spült Kühler und Kolben mehrmals mit 10 ml Wasser nach und gibt 4 ml einer gesätt. Lösung von Zinn(II)-sulfat (siehe unten) hinzu. Die Normalschliffapparatur, deren Kolben A halb mit Wasser gefüllt ist, setzt man laut Abb. 2 zusammen und verbindet *A* und *b* durch einen Plastikschlauch. Über den Luftkühler *C* destilliert man in den „exzentrischen" Kjeldahl-Kolben *D* mit Schliff, der in Wasser eintaucht und 5 ml einer wäßrigen Lösung enthält, die je 10% n Permanganatlösung und konz. Schwefelsäure enthält, bis das Destillat $^4/_5$ des Kolbeninhaltes beträgt. Unter Schütteln entfärbt man mit 1 ml gesätt. Hydroxylaminhydrochloridlösung. Einen Vergleichs-Kjeldahl-Kolben, der die gleichen 5 ml enthält, füllt man mit Wasser zum selben Volumen auf und entfärbt in gleicher Weise. In den Kolben, der das Destillat enthält, gibt man unter jedesmaligem Schütteln so oft 0,5 ml verd. Di-β-naphthyl-

thiocarbazonlösung, bis die Farbe der zur Beobachtung im Kolbenhals befindlichen Chloroformphase lila-malvenfarbig ist. Das Volumen der zugesetzten Chloroformlösung mißt man genau. Die gleiche Menge gibt man in den Vergleichskolben und setzt tropfenweise soviel verd. Quecksilberstandardlösung (siehe unten) zu, bis die ursprünglich blaugrüne Farbe sich in denselben Farbton umwandelt, den das Destillat aufweist. Aus der zugegebenen Menge Standardlösung läßt sich leicht der Quecksilbergehalt der Probe berechnen. — *Di-β-naphthylthiocarbazonstammlösung.* Man löst 0,1 g in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff (im Kühlschrank haltbar). Daraus stellt man die verd. Gebrauchslösung her, indem man 1 : 40 mit Chloroform verdünnt. — *Zinn(II)-sulfatlösung.* Eine 10%ige Suspension des Salzes säuert man mit 1% Schwefelsäure an, schüttelt in Intervallen mehrere Stunden und benutzt die dekantierte klare Lösung. — *Quecksilberstandardlösung.* In 1 l 5%iger Salzsäure löst man 67,7 mg $HgCl_2$, das entspricht 50 mg Quecksilber/l.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 1850—1854. Fac. Pharmac. Paris (Frankreich).
E. Müller, Würzburg

Eine einfache schnelle Methode zur Bestimmung von Blei in Rinderblut und -leber beschreiben P. B. Hammond, H. N. Wright und M. H. Roepke[1]. Grundlage der Bestimmung ist die Farbreaktion mit Dithizonlösung. Zum Farbvergleich dienen Serienfarbkarten. — *Arbeitsweise für Blut.* Die Blutproben sollen, wenn möglich, doppelt gezogen werden. Außerdem soll ein Gläschen mit der gleichen Menge Antikoagulans wie bei der Blutprobe beschickt werden. In den Fällen, in welchen das Blut positiv auf Blei reagiert, kann das Antikoagulans auf Blei geprüft werden. 5 ml citratisiertes oder heparinisiertes, frisches Blut werden in einem Pyrexreagensglas (20×150 mm) bei drehender Bewegung mit 10 ml 5%iger Trichloressigsäurelösung, die innerhalb von 10 sec zulaufen sollen, versetzt. Nach Durchmischen mit einem Glasrührer wird das Glas verschlossen, 1—2 Std stehengelassen und dann 10 min bei 1200 U/min zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird in ein Zentrifugenglas (28 · 130 mm) mit gewölbtem Boden abgegossen. Etwa mitgerissener Niederschlag wird nach Zusatz von 10 ml 5%iger Trichloressigsäurelösung nochmals abzentrifugiert. Die vereinigten überstehenden Lösungen werden mit 5 ml alkalischer Reagenslösung (siehe unten), dann mit 5 ml Dithizonlösung (8 mg Dithizon in 1 l Chloroform; im Dunkeln bei etwa 8° C aufzubewahren) versetzt und 1 min lang mäßig geschüttelt. Zu lebhaftes Schütteln kann zu einer stabilen Emulsion führen. Nach der Phasentrennung (10—30 min) erfolgt die Bestimmung der Bleikonzentration innerhalb 2 Std durch Vergleich der Farbe der Chloroformschicht mit den Blutserienfarbkarten. — *Arbeitsweise für Leber.* 500 mg Leber (ohne die obere Schicht und ohne Stücke, die große Mengen sehniges Gewebe enthalten) werden in einem Mörser mit einem rostfreien Messer zerschnitten, mit dem Pistill zerkleinert, mit 4 ml Trichloressigsäurelösung versetzt, gut durchgemischt und der Inhalt unter Nachspülen mit 3 ml Trichloressigsäurelösung in ein Pyrexreagensglas (20×150 mm) übergeführt. Nach nochmaligem Ausspülen mit 3 ml Trichloressigsäurelösung und einer Stehzeit der verschlossenen Reagensgläser von 2—4 Std, wird während 5—10 min bei 1200 U/min geschleudert. Man verfährt weiter wie bei Blut angegeben mit dem Unterschied, daß 10 ml alkalischer Reagenslösung und 10 ml Dithizonlösung zugesetzt werden und daß zur Phasentrennung, wenn erforderlich, nochmals 10 min mit 1200 U/min zentrifugiert wird. Wie bei den Blutproben sollte auch die Leberprobenfarbe innerhalb 2 Std nach der letzten Probevorbereitung verglichen werden. Die Bestimmung der Bleikonzentration erfolgt auf die bei Blut beschriebene Weise, unter Verwendung der Farbkarten für die Leberanalyse. Zum Vergleich der Farbe der Chloroformschicht mit den entsprechenden Farbkarten wird empfohlen, diese Farbkarten auszuschneiden und auf einen Streifen weißen Karton im Abstand von 3 cm aufzukleben. Die

Blut- und Leberreihen der Farbkarten sollen auf getrennte Streifen aufgeklebt werden. Das Vergleichen der Gläschen mit den Farbkarten kann dann bequem in der Weise erfolgen, daß die Gläschen zwischen 2 benachbarten Farbkarten aufgestellt werden. Die ebene Oberfläche der Pappstreifen ist so zu halten, daß sie einen Winkel von 40—45° zur Horizontalen bildet und das Licht durch das zu prüfende Gläschen gegen den Beschauer reflektiert wird. Das beste Licht ist Tageslicht. Pralles Sonnenlicht auf der reflektierenden weißen Oberfläche und fluorrescierendes Licht sind zu vermeiden. Das Licht soll von vorne oder von der Seite des Beobachters und nicht von rückwärts einfallen. — Originalfarbtafeln können Interessenten beim Referenten kostenlos beziehen. — Alkalische Reagenslösung: 150 g Na_2CO_3 + 100 g Natriumcitrat ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$) + 20 g Kaliumcyanid + 20 g Natriumhydroxyd in Wasser zu 1 l gelöst.

[1] Technical Bulletin 221, December 1956. Agricult. Exper. Station, Univ. St. Paul, Minnesota (USA). H. Wildner

Die Vorbehandlung des Blutes vor der Ammoniakanalyse beschreiben A. C. Merchant, R. Goldberger und H. G. Barker[1]. Der Ammoniakgehalt des Blutes steigt in den ersten Minuten nach der Entnahme so stark an, daß die Analysenergebnisse verfälscht werden. Verff. beseitigen diese Fehlerquelle, indem sie das Blut mit heparinisierten Spritzen unter Luftausschluß entnehmen und diese gleich verschließen. (Konstanz der Ammoniakwerte bis zu 15 min nach Entnahme.) Nicht sofort verwendete Proben werden in einem Trockeneis-Alkoholbad eingefroren und in einem Tiefkühlfach aufbewahrt. (Ammoniakkonstanz bis zu 24 Std.) Vor der Analyse werden sie kurz in der Hand erwärmt und auf die übliche Art (Mikrodiffusion nach Conway) untersucht.

[1] J. Lab. clin. Med. **55**, 790—795 (1960). Dep. of Surgery, Columbia Univ. Coll. of Physicians and Surgeons, und Surg. Serv. of Presbyterian Hosp., New York, N. Y. (USA). Ursula Baumann

Zur Ultramikrobestimmung von Stickstoff in biologischem Material (Blutplasma, Gewebe-Homogenisaten) empfiehlt T. Wilczok[1] die zu untersuchende Probe zuerst durch Kjeldahlisierung zu mineralisieren und in der erhaltenen klaren Lösung das Ammoniak mit Neßler-Reagens spektrophotometrisch zu erfassen. In zahlreichen Versuchen hat der Verf. die günstigste Zusammensetzung des Neßler-Reagenses und die optimalen Arbeitsbedingungen ermittelt. Dadurch ist es möglich, Stickstoffbestimmungen in biologischem Material im Bereich von 0,25—5 μg Stickstoff mit einem mittleren Fehler von 0,4% durchzuführen. Anorganischer Stickstoff kann nach Überführen in lösliches Ammoniumsalz auf die gleiche Art bestimmt werden. — *Ausführung.* Etwa 0,1—1,0 ml der zu untersuchenden homogenisierten Probe des biologischen Materials (0,25—5,0 μg Stickstoff enthaltend) wird in einem Probierglas aus schwer schmelzbarem Glas mit 0,25 ml konz. Schwefelsäure (10 g krist. K_2SO_4 je 100 ml Säure enthaltend) versetzt und nach Zugabe von 0,1 mg grauem Selenmetall auf dem Sandbad stufenweise auf 360° C erwärmt, wonach bei dieser Temperatur noch weitere 5 Std gekocht wird. Nach dem Abkühlen wird die farblose Lösung mit 5 ml Wasser in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt, dort mit 5 ml 1 n NaOH-Lösung + 10 ml Wasser versetzt und mit 1 n NaOH-Lösung gegen Bromthymolblau bis zum Farbumschlag nach Hellblau neutralisiert (die Indicatorlösung muß sehr verdünnt sein, um Schwierigkeiten bei dem nachfolgenden spektrophotometrischen Verfahren zu vermeiden). Man versetzt die Lösung dann mit 2 ml Neßler-Reagens (siehe unten), ergänzt mit Wasser zur Marke, läßt 30 min stehen und mißt die Extinktion der jetzt gelb bis gelborange gefärbten Lösung bei 480 nm gegen eine gleichbehandelte Reagentienblindlösung. Die Eichkurve wird mit $(NH_4)_2SO_4$-Standardlösungen unter den

gleichen Bedingungen gewonnen. — *Neßler-Reagens.* Man versetzt eine Lösung von 10 g KJ in 10 ml Wasser mit 13,7 g HgJ_2, rührt mit einem Glasstab bis zur völligen Auflösung, fügt eine Lösung von 15 g NaOH in 60 ml Wasser zu und ergänzt mit Wasser auf ein Volumen von 100 ml. Der sich aus der Lösung allmählich abscheidende Niederschlag wird nach 3—5 Tagen durch Abfiltrieren beseitigt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 981—987 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Onkologisches Inst., Gliwice (Polen). M. Hřivnáč

Über die photometrische Bestimmung von Sulfat im Blutserum sowie im Urin berichten I. P. T. Häkkinen und L. M. Häkkinen[1]. Die Sulfationen werden mit festem, in der Lösung suspendiertem Bariumchloranilat umgesetzt. Auf Grund des kleineren Löslichkeitsproduktes von $BaSO_4$ wird eine äquivalente Menge von Chloranilsäure frei, deren Absorption bei 530 nm gemessen wird. Bei der Sulfatbestimmung im Serum wird eine vorhergehende Isolierung des Sulfats durch Benzidinfällung durchgeführt. — *Ausführung.* Das zu untersuchende *Serum* wird mit der gleichen Volumenmenge an 20%iger Trichloressigsäure versetzt und zentrifugiert, 2 ml der klaren Lösung werden mit 5 ml alkoholischer Benzidinlösung (1 g/100 ml) versetzt, 1—2 Std bei +4° C stehen gelassen und dann zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird sorgfältig entfernt und der Niederschlag in 2 ml heißem Wasser gelöst. Es werden 3 ml 95%iger Alkohol, 1 ml Acetatpuffer p_H 4 (siehe unten) und etwa 0,03 g Bariumchloranilat (hergestellt nach R. J. Bertolacini und J. E. Barney[2]) zugesetzt. Die Lösung wird 15 min geschüttelt und $BaSO_4$ sowie Bariumchloranilat abzentrifugiert. Die Absorption der überstehenden Lösung wird bei 530 nm gegen einen Standard- und einen Blindansatz gemessen. Zur Bestimmung des Gesamtsulfates wird das Serum nach der Proteinfällung durch Zusatz von 0,1 ml 2 n Salzsäure und 2 Std Erwärmen auf 80° C zersetzt. — *Zur Sulfatbestimmung im Urin* wird 1 ml Urin mit 1 ml Acetatpuffer, 0,5 ml 0,1%iger Kaliumoxalatlösung, 3 ml Alkohol und 6 ml Wasser versetzt. Nach Zugabe von 0,03 g Bariumchloranilat wird 15 min geschüttelt und der Niederschlag abfiltriert. Die Absorption des Filtrates wird bei 530 nm gemessen. Die Absorption des Urins wird ohne Reagenszusatz bei 530 nm gemessen und vom Resultat in Abzug gebracht. Zur Bestimmung des Gesamtsulfates wird der Urin, wie beim Serum beschrieben, hydrolysiert. Bestimmbar sind noch 2 μg Sulfat/ml Endlösung. Die Genauigkeit ist befriedigend. — *Acetatpuffer.* p_H 4: 180 ml 1 m Natriumacetatlösung werden mit 820 ml 1 n Essigsäure versetzt.

T. P. T. Häkkinen[3] verwendet die vorstehend beschriebene Methode zur Sulfatbestimmung *in Gewebehomogenaten.* Da ein Teil des Sulfates organisch gebunden ist, wird die Lösung vor der Analyse hydrolysiert. — *Ausführung.* 0,5 ml Probelösung werden mit 0,5 ml 2 n Salzsäure versetzt und im Thermostaten über Nacht bei 80° C gehalten. Der p_H-Wert wird mit konz. Ammoniaklösung auf 4 eingestellt. Es werden 1 ml Acetatpuffer p_H 4, 3 ml Alkohol und 0,5 ml 0,1%ige Kaliumoxalatlösung zugegeben. Nachdem mit Wasser das Volumen auf 6 ml ergänzt worden ist, werden 0,03 g Bariumchloranilat zugesetzt und die Lösung 15 min geschüttelt. Nach der Filtration wird die Absorption bei 530 nm gegen einen Blindwert gemessen. Untersuchungen an Gewebeauszügen mit und ohne Sulfatzusatz zeigen die Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Methode.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **11**, 294—297 (1959). Univ. Turku (Finnland). — [2] Analyt. Chemistry **29**, 281 (1957); vgl. diese Z. **158**, 292 (1957). — [3] Scand. J. Clin. Lab. Invest. **11**, 298—300 (1959). Univ. Turku (Finnland). H. Zimmer

Zum Nachweis biologisch aktiver Aldehyde auf Papierchromatogrammen eignet sich nach A. Winterstein und B. Hegedüs[1] *Rhodanin.* Dieses Reagens bildet auch mit den farblosen oder fast farblosen Carotinoidaldehyden mit 15—20 C-Ato-

men tiefgefärbte Kondensationsprodukte. Das entwickelte Papierchromatogramm wird zunächst mit einer alkoholischen Rhodaninlösung und hierauf mit wäßriger konz. Ammoniaklösung oder konz. Natronlauge besprüht.

[1] Chimia (Aarau) **14**, 18—19 (1960). Fa. Hoffmann-La Roche & Co. A.G., Basel (Schweiz). H. Garschagen

Höhere Fettaldehyde isolieren H. P. Kaufmann und H. Kirschnek[1] aus *Gehirnphosphatiden des Pferdegehirns* durch Chromatographie der DNP-Derivate. Die Trennungen werden mit Hilfe von papierchromatographischen Methoden[2] verfolgt. Die Isolierung wird im wesentlichen wie folgt vorgenommen: Die Phosphatide werden mit Äthanol extrahiert und verseift. Das Unverseifbare wird mit Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid umgesetzt. Die benzolische Lösung der Hydrazone enthält dann Fettaldehyde als Hydrazone, überschüssiges Dinitrophenylhydrazin und -hydrochlorid sowie Sterine, Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe. Die Fettaldehyd-Hydrazone werden durch Chromatographie an Aluminiumoxyd abgetrennt. Sie wandern zusammen mit dem überschüssigen Dinitrophenylhydrazin als gelbe Zone durch die Säule und können als gelbe Fraktion aufgefangen werden. Zur Abtrennung der Fettaldehyd-Hydrazone vom überschüssigen Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid, das ähnliches Lösungsverhalten in den verschiedensten Lösungsmitteln zeigt, wird die Verteilungschromatographie mit dem schon früher[2] beschriebenen System Nitromethan/Silicagel-Petroläther verwendet. Die oben gewonnene Fraktion wird eingedampft, in wenig Petroläther (mit Nitromethan gesättigt) gelöst, auf die Silicagelsäule[2] aufgegeben und mit Petroläther entwickelt. Die Fettaldehyd-Hydrazone wandern schnell durch die Säule, während die Hydrochloride zurückbleiben. Durch vorsichtiges Abdampfen des Lösungsmittels lassen sich die Fettaldehyd-Hydrazone in kristalliner Form gewinnen. Die weitere Identifizierung wird wieder papierchromatographisch durchgeführt. Verff. trennen auf mit Undecan imprägniertem Schl. & Sch.-Papier 2043b mit Nitromethan bei 23° C und auf mit Testbenzin imprägniertem Papier mit Dimethylformamid-Formamid (55 : 20) bei 25° C. Da Palmitin- und Oleylaldehyd ein kritisches Paar sind, wird eine Behandlung mit Quecksilberacetat vorgeschaltet. Durch Anlagerung von Quecksilberacetat an die Doppelbindung wird der R_f-Wert der ungesätt. Komponente vergrößert. Die Aldehyde werden an Hand von Vergleichsproben identifiziert und nach Elution der Substanzflecken polarographisch[2] bestimmt. Danach enthalten die Phosphatide des Pferdegehirns 15% *Stearinaldehyd*, 40% *Palimitinaldehyd* und 45% *Oleylaldehyd* (Fehler $\pm$ 10%).

[1] Fette u. Seifen **61**, 1119—1124 (1959). Dtsch. Inst. Fettforschung, Münster/Westf. — [2] Kaufmann, H. P., u. H. Kirschnek: Fette u. Seifen **61**, 750 (1959); vgl. diese Z. **175**, 456 (1960). Margot Zimmermann

Aminosäuren. *Den papierchromatographischen Nachweis von Aminosäuren aus Proteinhydrolysaten* beschreiben L. B. Clapp und C. Hansch[1]. Die Vorschrift ist nach bekannten Methoden (Verwendung von Whatman-Papier Nr. 1 oder 3, absteigende Chromatographie mit Propanol-Ammoniak, Propanol-Essigsäure oder Butanon-Propionsäure-Wasser je nach Zusammensetzung der Versuchslösung und Nachweis mit Ninhydrin) für den Unterrichtsbetrieb an Colleges ausgearbeitet.

[1] J. chem. Educat. **37**, 293—294 (1960). Brown Univ., Providence, R. I., and Pomona Coll., Claremont, Calif. (USA). Ursula Baumann

Eine Fehlermöglichkeit bei der Beurteilung von mit Ninhydrin entwickelten Chromatogrammen besteht nach Untersuchungen von W. Klinger[1] darin, daß reduzierende Substanzen wie z. B. Zucker und Aminosäuren (AS) mit geringen NH_3-Verunreinigungen (aus der Laboratoriumsluft) eine positive Ninhydrinreaktion

geben. Die Reaktion Ninhydrin-AS-NH_3 wird näher untersucht. Es gelang nicht, aus der Reaktion eine quantitative Bestimmungsmethode für reduzierende Substanzen auszuarbeiten. Dagegen können *Ammoniumionen* in Konzentrationen von etwa 25—125 μg auf folgende Art colorimetrisch bestimmt werden: Man löst 1 g Ninhydrin und AS in 10%iger Essigsäure. Zu 1,5 ml dieser Lösung gibt man die zu untersuchende Ammoniumcarbonatlösung, füllt mit Wasser auf 2 ml auf und erhitzt 10 min im siedenden Wasserbad. Dann verschließt man das Mikroreagensglas mit Stopfen und photometriert nach 1 Std gegen eine Lösung aus 1,5 ml Reagens und 0,5 ml Wasser mit Filter S 50. Die Eichkurve, die mit $(NH_4)_2CO_3$-Lösungen unter den gleichen Bedingungen gewonnen wird, verläuft im oben angegebenen Bereich der NH_4^+-Konzentration linear. Das Verfahren kann wegen seiner einfachen Ausführung zur orientierenden NH_4^+-Bestimmung dienen.

[1] Wiss. Z. Univ. Jena, Math.-nat. Reihe **9**, 175—178 (1960). Physiol.-Chem. Inst. Univ. Jena. A. Kurtenacker

Eine enzymatische spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Phenylalanin im Blut beschreiben B. N. La Du und P. J. Michael[1]. Die Methode beruht darauf, daß Phenylalanin unter Einwirkung von L-Aminosäureoxydase aus Schlangengift zur Phenylbrenztraubensäure oxydiert wird, deren Enolform in Gegenwart von Arsenationen mit Borat einen Komplex bildet, dessen Absorption gemessen werden kann. Die gleiche Reaktion zeigen Tyrosin und Tryptophan. — *Ausführung.* Man gibt in 1,2 ml-Quarzküvetten 0,39 ml 0,2 m Phosphatpuffer (p_H 6,5), 0,5 ml Borat-Arsenatreagens, 0,01 ml Katalaselösung und 0,10 ml Oxydaselösung zusammen und schüttelt um. Man mißt die Absorption bei 308 nm gegen eine Blindprobe, die statt des Arsenat-Borat-Reagenses 0,5 ml Arsenat-Phosphatpuffer, sonst aber dieselben Substanzen enthält. Die Absorption soll gegen 0 betragen. Dann setzt man 0,1 ml Serum zu und liest alle 1—2 min die Extinktion ab, bis diese konstant ist (ca. 10 min). Man mißt jetzt bei 308, 330 und 350 nm, um die durch Tyrosin und Tryptophan auftretenden Absorptionen eliminieren zu können. Man errechnet die Werte mit folgenden Faktoren: 1 μg Phenylalanin zeigt bei 308 nm eine Extinktion von 0,031, 1 μg Tryptophan bei 350 nm von 0,033 und 1 μg Tyrosin bei 308 nm von 0,045. — *Borat-Arsenatreagens.* 61,8 g Borsäure und 624 g Natriumarsenat $Na_2HAsO_4 \cdot 7\,H_2O$ werden in Wasser gelöst, mit Salzsäure auf p_H 6,5 eingestellt und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. *Katalaselösung.* Krist. Rinderkatalase 1:5 mit 0,2 m Phosphatpuffer p_H 6,5 verdünnt. *Oxydaselösung.* 10 mg getrocknetes Schlangengift in 1 ml Wasser lösen und die Lösung durch Zentrifugieren klären. *Arsenat-Phosphatpuffer.* 2,0 m Natriumarsenat in 0,2 m Phosphatpuffer gelöst, p_H mit Salzsäure auf 6,5 einstellen.

[1] J. Lab. clin. Med. **55**, 491—496 (1960). Nat. Inst. of Health, Bethesda, Md. (USA). Ursula Baumann

Eine Methode zur Bestimmung von Cystin, die auf seiner katalytischen Wirkung bei der *Jod-Azidreaktion* beruht, geben R. D. Strickland, P. A. Mack und W. A. Childs[1] an. Es handelt sich um einen Spezialfall der katalytischen Wirkung zweiwertigen Schwefels, wobei Jodid und Stickstoff gebildet werden. Verff. ermitteln in eingehenden Untersuchungen die optimalen Bedingungen zur photometrischen Ermittlung von nicht verbrauchtem Jod. Sie benutzen die Methode zur *Bestimmung von Cystin in menschlichem Serum.* — *Ausführung.* Man hydrolysiert eine Eiweißprobe, die 2—20 μg Cystin entspricht, mit 0,5 ml 5 n Salzsäure im zugeschmolzenen Glasröhrchen 10 Std bei 100° C. Nach Öffnen verdampft man das Hydrolysat im siedenden Wasserbad unter Luftstrom zur Trockne, löst in 2 ml Wasser, versetzt zur Neutralisierung mit etwa 5 mg Calciumcarbonat und filtriert. Aus einer Bürette gibt man in Reagensgläser (der Probenzahl entsprechend), die in einem Wasserbad

von Raumtemperatur stehen, 5,00 ml Jod-Azidreagens (siehe unten). Unter Mischen setzt man 0,5 ml Hydrolysatfiltrat hinzu und zwar für die einzelnen Proben mit 2 min Intervall. Ein Blindansatz mit 0,5 ml Wasser statt Hydrolysat und 3 Standardansätze mit 0,5 ml Cystin- oder Cysteinlösung verschiedener in Betracht kommender Konzentrationen laufen mit. Die Inkubationszeit liegt je nach Farbintensität zwischen 30 und 60 min. Wenn die Zeit abgelaufen ist (jeweils für Probe, Blindansatz und Standard genau einzuhalten), pipettiert man mit einer automatischen Pipette (Gift!) 0,5 ml in einen Scheidetrichter, der 5,0 ml Wasser und 5,00 ml (Bürette) Tetrachlorkohlenstoff enthält, schüttelt 30 sec kräftig und mißt in der organischen Phase die Extinktion bei 525 nm gegen mit Wasser gesättigten Tetrachlorkohlenstoff. Das Schütteln mit Tetrachlorkohlenstoff stoppt die Katalyse. Die Werte entnimmt man einer Standardkurve, sie stimmen mit denen bekannter Methoden überein. — *Jod-Azidreagens.* 50 ml 2 m Natriumazidlösung und 20 ml 0,065 m Kaliumtrijodidlösung mischt man, stellt den p_H-Wert unter Verwendung eines p_H-Meters mit 5 n Salzsäure auf 5,8 ein und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Im Kühlschrank ist das Reagens einige Wochen haltbar.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 430—436 (1960). Vet. Administ. Hosp., Albuquerque, N. M. (USA). E. Müller, Würzburg

Über die photometrische Eiweißbestimmung mit Indicatorfarbstoffen berichtet P. G. Scheurlen[1]. Bei Einhalten ausführlich beschriebener Versuchsbedingungen ist es bei einer Bromphenolblaukonzentration von 5,5 mg/100 ml Citrat-Salzsäurepufferlösung nach Sörensen von p_H 3,5 noch möglich, geringe Eiweißmengen (2—5 mg/100 ml), etwa im dialysierten Harn, zu bestimmen. Die Abhängigkeit der Extinktion von der Natur des Eiweißkörpers wird untersucht. Die Befunde sind mit Diagrammen belegt.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 760—766 (1959). Med. Univ. Klinik, Tübingen. E. Müller, Würzburg

Eine Mikromethode zur Bestimmung von Proteinen, bei der das in der Biuretreaktion gebundene Kupfer mit *Natriumdiäthyldithiocarbaminat* bestimmt wird (siehe auch[2]) beschreibt H. Mattenheimer[1]. — *Ausführung.* (Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf den Makro-, die eingeklammerten auf den Mikroansatz.) Man verdünnt Serum mit 0,9%iger Natriumchloridlösung 1:50 und versetzt 1 ml (20 μl) dieser Lösung mit 2 ml (40 μl) 10%iger Trichloressigsäure. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung abgegossen. Das ausgefallene Protein löst man unter Rühren in 5 ml (100 μl) 5%iger Natriumphosphatlösung ($Na_3PO_4 \cdot 12\,H_2O$) und trägt mit einem Glasstab etwas frischgefälltes Kupferphosphat ein. Man rührt 45 min (magnetischer Rührer, „Floh"), zentrifugiert und gibt 1 ml (40 μl) der überstehenden Lösung zu 5 ml (200 μl) einer 5%igen Natriumphosphatlösung (siehe oben), die 0,3% Gummi arabicum enthält. Dazu setzt man einige (ein) Kristalle Natriumdiäthyldithiocarbaminat, mischt mit einem Magnetrührer gut durch und mißt die Extinktion nach 15 min in Mikroküvetten (1 cm Schichtdicke) bei 440 nm gegen eine Reagentienblindprobe. Es empfiehlt sich für jedes Protein *(Rinderserum), Casein, Amöbenprotein* eine gesonderte Eichkurve aufzunehmen. Die mit Trichloressigsäure gefällte Proteinmenge muß mindestens 1,5 μg betragen.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **316**, 202—208 (1959). Physiol.-chem. Inst. der Freien Univ. Berlin. — [2] Nielsen, H.: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **12**, 38 (1958); vgl. diese Z. **167**, 234 (1959). Ursula Baumann

Serumproteinbestimmungen mit dem Abbe-Refraktometer. V. Schmidt[1] vergleicht die Ergebnisse von refraktometrischen Bestimmungen mit Kjeldahl-Analysen und stellt fest, daß die refraktometrisch ermittelten Werte nur

unwesentlich (Durchschnittswert aus 371 Seren 6,65 ± 0,93 g-% refraktometrisch, 6,57 ± 0,74 g-% nach KJELDAHL) von den anderen abweichen, so daß die Methode, die nur 1 Tr. Serum oder Plasma erfordert und bei der die Ergebnisse in 1 min vorliegen, für den Klinikbetrieb gut geeignet ist. Auch bei erhöhten Cholesteringehalten ist sie brauchbar, bei vermehrtem Bilirubin liegen die Werte 5—8% über den nach KJELDAHL ermittelten. Zur Messung wird ein Refraktometer der Fa. Zeiß verwendet. Die benötigten Umrechnungsfaktoren liegen dem Gerät in Tabellenform bei. Die für die Messungen wichtige Temperaturkonstanz wird durch einen Thermostaten erreicht.

[1] Röntgen- u. Lab.-Prax. **13**, L 57 bis L 62 (1960). Zentralkrankenhaus Nyköbing Falster (Dänemark). URSULA BAUMANN

Zur papierelektrophoretischen Trennung und zur quantitativen Bestimmung von Proteinen und Glucoproteiden im Blutserum hat R. A. IOFFE[1] die Verfahren von GURVIČ[2] und BENHAMOU u. Mitarb.[3] angewandt. Nach elektrophoretischer Abtrennung wird zur Färbung der Eiweißfraktionen Bromphenolblau benutzt. Zur Bestimmung der Glucoproteide werden die Papierstreifen 5 min in Perjodsäurelösung gehalten (Lösung von 1,2 g Perjodsäure in 30 ml Wasser mit 15 ml 0,2 m Natriumacetatlösung und 100 ml Alkohol versetzt), mit Alkohol nachgewaschen, anschließend 15 min in Bromwasser (Nachwaschen mit Wasser), 30 min in 0,1%iger Toluidinblaulösung (Nachwaschen mit Wasser) und 5 min in 4%iger Ammoniummolybdatlösung angefärbt und bei 100° C getrocknet. Es erscheinen fünf, den Glucoproteiden entsprechende Flecken. Zur Auswertung empfiehlt der Verf. ein colorimetrisches Verfahren nach Ausschneiden der Zonen und 2stündiger Extraktion mit 10 ml 20%iger Schwefelsäure. Es wird gegen Blindproben gemessen. — Die in dieser Weise erhaltenen Werte für Proteine und Glucoproteide sind für das Serum einer Reihe gesunder und an verschiedenen Formen der tuberkulösen Erkrankung leidender Blutspender tabellarisch dargestellt.

[1] Lab. Delo **6**, Nr. 1, 11—15 (1960) [Russisch]. Zentr. Inst. f. ärztl. Fortbild., Moskau. — [2] GURVIČ, A. E.: Lab. Delo **3**, 3 (1955). — [3] BENHAMOU, E., J. PUGLIESE u. J. CHICHE: Presse méd. **62**, 651 (1954). DAMJANA VUKANOVIĆ

Blutzucker bestimmen T. MOMOSE und Y. OHKURA[1] durch Messen der mit *5-Hydroxy-1-tetralon in Schwefelsäure* entstehenden Fluorescenz. Wahrscheinlich entsteht als fluorescierendes Produkt in Schwefelsäure Benzonaphthalindion. — *Arbeitsweise.* Man pipettiert 0,02 ml Blut zusammen mit 0,5 ml Wasser in ein Zentrifugierröhrchen, läßt hämolysieren, gibt 0,5 ml 5%ige wäßrige Trichloressigsäurelösung zu, läßt 5 min stehen, verdünnt mit 0,98 ml Wasser auf 2 ml und zentrifugiert. 0,5 ml der überstehenden klaren Lösung pipettiert man in ein mit Glasstopfen versehenes Reagensglas, versetzt unter Eiskühlung mit 2 ml einer 0,025%igen Lösung von 5-Hydroxy-1-tetralon in konz. Schwefelsäure (100 mg/400 ml) und erhitzt 40 min im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlenlassen in Eiswasser wird mit 7,5 ml dest. Wasser verdünnt und die Fluorescenz bei 532 nm bestimmt. Jedesmal wird eine Doppelbestimmung der Analysenprobe und eine 2fache Standardprobe von 5 μg Glucose unter gleichen Bedingungen ausgeführt. Auf die Fluorescenz der Standardprobe wird die erhaltene Fluorescenz bezogen. An Hand einer Eichkurve können aus diesen relativen Intensitäten der Fluorescenz die Konzentrationen an Blutzucker bei einer maximalen Abweichung von 7% erhalten werden.

[1] Talanta (London) **3**, 151—154 (1959). Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, Univ. Kyushu (Japan). E. BAYER

Eine Zusammenstellung von über 200 aromatischen Komponenten, die im menschlichen Urin chromatographisch nachgewiesen wurden, bringen D. M. Smith, R. M. Paul, E. G. McGeer und P. L. McGeer[1] heraus. Die Urinproben werden nach bekannten Methoden aufgearbeitet (Reinigung an Kohle und Elution mit phenolgesättigtem Wasser, weitere Fraktionierung durch Extraktion und Adsorption an Austauschern) und die Fraktionen chromatographisch mit Isopropanol-Ammoniak-Wasser (8:1:1) oder Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:1) untersucht. Zur Identifizierung der Flecke wird UV-Licht oder eines der üblichen Reagentien angewendet. Ein Unterschied in der Zusammensetzung bei normalen und schizophrenen Urinen konnte nicht festgestellt werden.

[1] Canad. J. Biochem. **37**, 1493—1515 (1959). Univ. Vancouver (Brit. Columbien).
Ursula Baumann

Einen Farbnachweis für Phenothiazinderivate im menschlichen Urin führen I. S. Forrest und F. M. Forrest[1] durch, indem sie 1 ml Urin mit 1 ml Eisenchloridreagens (siehe unten) schütteln und die in Anwesenheit von Phenothiazinen auftretende Färbung gegen eine mit Vergleichslösungen verschiedener Konzentration hergestellte Farbkarte vergleichen. Bei Gaben von 5—20 mg/Tag zeigt der mit dem Reagens versetzte Urin eine hellrosa-orange Färbung, bei 25—70 mg ist er rosa, bei 75—120 mg violett und bei über 125 mg dunkelrot. Die Färbung ist bei niedrigen Dosen einige Sekunden, bei höheren mehrere Minuten haltbar. 2—5 Std nach Verabreichung des Medikamentes tritt die optimale Färbung auf. Andere gebräuchliche Medikamente (Barbiturate, Vitaminpräparate und andere) stören den Nachweis nicht, wohl aber ein erhöhter Urobilinogengehalt des Urins. — *Eisenchloridreagens.* Man mischt 5 Teile 5%ige Eisen(III)-chloridlösung, 45 Teile 20%ige Perchlorsäure und 50 Teile 50%ige Salpetersäure.

[1] Clin. Chemistry **6**, 11—15 (1960). Veterans Admin. Hosp., Brockton, Mass. (USA).
Ursula Baumann

Die quantitative Bestimmung des Tranquilizers „Diquel" (3-Äthyl-10,3′-dimethylamino-2′-methylpropyl-phenothiazinhydrochlorid) in tierischen Geweben durch Farbreaktion mit Schwefelsäure beschreibt R. Adjarian[1]. Die Gewebeprobe wird zunächst nach der Methode von T. Berti und L. Cima[2] mit Äthanol-Aceton (1:3) behandelt, wobei gleichzeitig die Hauptmenge Protein entfernt und das Diquel extrahiert wird. Der Extrakt wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und je 10 g Gewebe 1,5 ml 20%ige Natronlauge zugesetzt. Die alkalische Lösung beläßt man 1 Std unter gelegentlichem Umrühren auf dem Wasserbad und bringt die halbflüssige Masse auf ein Filter auf. Man wäscht 3mal mit 20—25 ml 0,5 n Natronlauge, dann mit Wasser nach und extrahiert den Rückstand 3mal mit 30—35 ml Äther. Die vereinigten Extrakte schüttelt man in einem Scheidetrichter mit 6 ml 0,5 n Natronlauge, dann 2mal mit 6 ml Wasser aus und setzt ihnen ein Gemisch von 3 ml 0,1 n Schwefelsäure und 0,5 ml halbverd. Schwefelsäure zu. Man schüttelt lebhaft 10 min und mischt 2,5 ml dieses sauren Extraktes mit 2,5 ml konz. Schwefelsäure (vgl.[3]). Nach 12 Std mißt man die Extinktion bei 525 nm, hier in einem Bausch und Lomb-Colorimeter „Spectronic 20".

[1] Food Res. **25**, 113—119 (1960). Jensen-Salsbery-Lab., Kansas City, Mo. (USA). — [2] Arch. Intern. Pharmacodynamie **1954**, 452. — [3] Dubost, P., u. S. Pascal: Ann. pharmac. franç. **11**, 615 (1953); vgl. diese Z. **145**, 452 (1955).
Ursula Baumann

Zur Bestimmung von Vitamin A im Serum sind F. Fegeler und E. Quinkert[1] dem von A. E. Sobel und H. Werbin[2] angegebenen Untersuchungsgang gefolgt, allerdings in der von S. Bisaz[3] für Serumuntersuchungen modifizierten

Form. Dabei wird die mit Glycerindichlorhydrin erhaltene Blaufärbung bei 550 nm photometrisch ausgewertet. Nach den Angaben von SOBEL und WERBIN[2] sowie anderer Autoren ist eine Aktivierung von Glycerindichlorhydrin mit $SbCl_3$ zur Erhöhung der Extinktion erforderlich. Die Verff. haben unter Verwendung von reinem Vitamin A-acetat und Glycerindichlorhydrin (Merck) gezeigt, daß die Höhe der Extinktionen nur geringfügig verändert wurde, wenn an Stelle von aktiviertem Glycerindichlorhydrin nur destilliertes oder gar ungereinigtes benutzt wurde. Die Ablesung der Werte muß allerdings innerhalb von 2 min vorgenommen werden. Die Verff. sind daher der Meinung, daß zur Bestimmung von Vitamin A das handelsübliche Glycerindichlorhydrin ohne besondere Reinigung verwendet werden kann.

[1] Ärztl. Lab. **6**, 14—18 (1960). Hautklinik, Wilhelms-Univ. Münster. — [2] J. biol. Chem. **159**, 681 (1945). — [3] Schweiz. med. Wschr. **1952**, 692. L. ACKER

Über die Papierchromatographie der Steroide und Triterpenoide, speziell der Sterine, berichtet I. NISHIOKA[1]. Um Beziehungen zwischen Struktur und R_f-Wert zu untersuchen, benutzt Verf. Paraffinöl als stationäre Phase und entwickelt mit einem polaren Laufmittel. Die Wirkung der cis-A-B-Ringkonfiguration im Coprostantyp auf die Polarität der Molekel ist größer als die der entsprechenden trans-Konfiguration im Cholestantyp. Der Einfluß einer Doppelbindung auf die Polarität sinkt mit dem Sitz der Doppelbindung in 14, 8(14), 4 oder 7, und 5-Stellung.

In Fortsetzung obiger Arbeit berichtet I. NISHIOKA[2] über *Triterpenoide*. Hier bildet Wasser die stationäre Phase. In absteigender Reihenfolge wirken folgende Gruppen auf die Polarität: —COOH, —OH, $-CH_2OH$, =O, Lacton, $-OCOCH_3$ und $-COOCH_3$. Ein gleichsinniger Effekt liegt bei den Triterpenoiden Ursan und Lupan > Oleanan vor. Ist Paraffinöl die stationäre Phase, so ergibt sich im Vergleich mit oben folgendes Bild: $-CH_2OH$ oder —COOH, =O, Lacton, $-OCOCH_3$ und $-COOCH_3$, sowie Oleanan, Ursan und Lupan. Mit Methylstearat als stationäre Phase erhält man die gleichen Resultate wie bei Paraffinöl.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **79**, 1453—1456 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. ref.) Med. Fac., Univ. Kyushu (Japan). — [2] J. pharmac. Soc. Japan **79**, 1457—1461 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) E. MÜLLER, Würzburg

Über die Papierchromatographie der Sterine berichten G. DE ZOTTI, P. CAPELLA und C. JACINI[1]. Nach eingehenden Untersuchungen geben Verff. folgende Laufmittelsysteme an, mit denen sie gute Trenneffekte erzielen, die mit Abbildungen und Tabellen belegt sind. Als stationäre Phase verwenden sie Petroleum, Sdp. 220 bis 240° C, mit dem sie das Papier imprägnieren (0,138 g/dm²), als mobile Phase 85% Pyridin + 15% Wasser und lassen bei 15° C im aufsteigenden Verfahren 40 Std laufen. Dabei lassen sich folgende Gemische trennen. *1. β-Sitosterin-Cholesterin-Ergosterin*; *2. Stigmasterin-Fucosterin*; *3. Stigmasterin-Ergosterin*. Acetylderivate lassen sich mit einem System trennen, bei dem die stationäre Phase die gleiche wie oben ist, die mobile 98% Essigsäure + 2% Wasser, und bei dem man 63 Std bei 27° C laufen läßt. Es gelingt die Trennung von *1. Acetyl-β-sitosterin-Acetylcholesterin*; *2. Acetylsitosterin-Acetylcholesterin-Acetylergosterin*. Die Versuche sind genau beschrieben, und ihre Anwendung auf *Pflanzenfette* wird diskutiert.

[1] Fette u. Seifen **61**, 1114—1119 (1959). Staz. Sperim. Olii Grassi, Mailand (Italien). E. MÜLLER, Würzburg

Der papierchromatographische Nachweis von Ascorbinsäure und ihren Metaboliten im menschlichen Harn war Gegenstand der Untersuchungen von A. SMOCZKIEWICZOWA und H. GROCHMALICKA[1]. Benutzt wurde die Rundfiltermethode nach RUTTER in der Modifikation von B. TEGETHOFF[2]. Das verwendete

Whatman-Papier Nr. 1 wurde mit Kaliumcyanidlösung zur Beseitigung katalytisch wirksamer Eisen- und Kupferspuren behandelt. Chromatographiert wurde mit dem Lösungsmittelsystem n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5). Die Ringzonen wurden sichtbar gemacht durch die Fluorescenz im filtrierten UV-Licht durch Reaktion a) mit einer Lösung von 2% Silbernitrat in 2%igem Ammoniak (Empfindlichkeit des Nachweises durch Schwärzung ca. 1 μg Ascorbinsäure), b) mit einer Lösung von 0,45 g Na-acetat und 0,3 g Phenylhydrazin in 10 ml Wasser sowie c) mit der Lösung von 0,4 g 2,6-Dichlorphenolindophenol in 1 l Methanol (Empfindlichkeit 1 μg). Ascorbinsäure ist leicht mit den Reagentien a und c zu identifizieren, während Dehydroascorbinsäure sowohl mit a und b reagiert. — Von den Harnproben wurden 3 Tr. aufgetragen, jeder wurde eintrocknen gelassen. Die Harnchromatogramme zeigten nach Besprühen mit Reagens a nun farbige Ringzonen, entsprechend ebensovielen reduzierenden Substanzen. Im frischen Harn ließ sich Ascorbinsäure nachweisen ($R_f = 0{,}54$), im alten Harn war Dehydroascorbinsäure ($R_f = 0{,}56$) zu erkennen. Im Harn nach Ascorbinsäurebelastung wurde noch ein Metabolit von Ketoncharakter ($R_f = 0{,}30$) unbekannter Konstitution festgestellt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 183—189 (1959) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad. Poznań (Posen). — [2] Z. Naturforschg. 8B, 374 (1953); vgl. diese Z. **143**, 382 (1954). H. Freytag

Einen Nachweis für Pantothensäure in biologischen Flüssigkeiten unter Verwendung von *Lactobacillus plantarum* oder *Tetrahymena pyriformis* führen H. Baker, O. Frank, I. Pasher, A. Dinnerstein und H. Sobotka[1] durch. Die Kulturen (L. plantarum ATCC 8014 oder T. pyriformis Var. I, Mating Typ II) werden in 2,5 ml Nährlösung (Zusammensetzung im Original) angesetzt. Die spezielle Technik ist in [2] beschrieben. Die zu untersuchende Probe wird zugesetzt, 3 Tage bei 37° C inkubiert und die optische Dichte der Lösung gemessen. Für die *Bestimmung im Blut* wird dieses (bei der Entnahme mit Citrat versetzt) 1:10 mit Enzym-Pufferlösung (siehe unten) verdünnt, inkubiert und dann 15 min im Autoklaven erhitzt, um die Reaktion zu stoppen und alles Eiweiß zu fällen. Man filtriert und verwendet 0,25, 0,5 und 1,0 ml des Filtrates zur Messung. Zur *Bestimmung im Urin* verdünnt man diesen 1:20 mit Citratpuffer (siehe unten), erhitzt 10 min im Autoklaven, filtriert und bestimmt die Dichte in 0,5, 1,5 und 2,5 ml. Zur *Bestimmung in der Rückenmarksflüssigkeit* wird diese wie das Blut vorbehandelt, nur verdünnt man 1:5 mit der Enzym-Pufferlösung. Zur Messung verwendet man dieselben Mengen wie bei Urin. — *Enzym-Pufferlösung.* 0,2 g Clarase (Fisher Sci. Co., New York) werden in 100 ml Citratpuffer, p_H 5,6 gelöst. — *Citrat-Pufferlösung.* 5 g Kaliumcitrat-monohydrat und 1 g Citronensäure in 1000 ml Wasser lösen.

[1] Clin. Chemistry **6**, 36—42 (1960). Mount Sinai Hosp., New York (USA). — [2] Baker, H., V. Herbert, O. Frank, S. H. Hutner, L. R. Wassermann u. H. Sobotka: Clin. Chemistry **5**, 275 (1959). — Hutner, S. H., A. Cury u. H. Baker: Analyt. Chemistry **30**, 849 (1958). Ursula Baumann

Über Agar-Papierelektrophorese von Hämoglobin A und F berichten F. Rappaport und M. Rabinovitz[1]. In Anlehnung an bekannte Methoden arbeiten Verff. ein Verfahren aus, mit dem es bei Einhalten der umfangreichen Vorschriften gelingt, die beiden Hämoglobine gut zu trennen und, falls erforderlich, auch densitometrisch oder nach Elution zu bestimmen. Verff. benutzen eine von ihnen bereits beschriebene Apparatur[2].

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 535—538 (1959). Municipal Hosp., Tel-Aviv (Israel). — [2] Rappaport, F., u. M. Rabinovitz: Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 531 (1959). E. Müller, Würzburg

Den chromatographischen Nachweis von Kynurenin und Xanthurensäure im Harn führt M. KALÁB[1] in Anlehnung an das von C. E. DALGLIESH[2] beschriebene Verfahren: 5 ml Harn werden in einem 10 ml-Zentrifugenglas mit 2,5 ml einer gesätt. Lösung von Quecksilberoxyacetat in 25%iger Essigsäure versetzt und 10 min zentrifugiert (1000 g). Der Niederschlag wird mit 5 ml Wasser gewaschen und nochmals zentrifugiert. Dann dekantiert man ab, versetzt den Niederschlag mit 1 ml Wasser und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Der Niederschlag wird wieder abzentrifugiert. 20 μl der überstehenden Lösung bringt man auf Whatman-Papier Nr. 1 und chromatographiert bei 22 $\pm$ 1° C mit dem Fließmittel Methanol-n-Butanol-Benzol-Wasser = 2:1:1:1 oder mit 20%iger Lösung von Kaliumchlorid. Entwickelt wird mit den Sprühreagentien: a) für Kynurenin mit 0,2% Ninhydrin in Äthanol oder 0,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 100 ml Äthanol und 1 ml konz. Salzsäure oder 1% p-Dimethylaminobenzaldehyd in 9 Teilen Aceton und 1 Teil Salzsäure, b) für Xanthurensäure mit diazotierter Sulfanilsäure (Paulis Reagens) oder mit 0,5%iger äthanolischer Lösung von Eisen(III)-chlorid, c) für Indole mit dem Reagens nach Ž. PROCHÁZKA[3]. Die Auswertung erfolgt im UV-Licht. In einer Tabelle werden die R_f-Werte, die Farben nach Entwicklung und die Nachweisgrenzen angegeben.

[1] Coll. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1220—1224 (1960) [Russisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Gastroenterologisches Lab., Univ. Olmütz (ČSR). — [2] Biochemic. J. **52**, 3 (1952); vgl. diese Z. **158**, 157 (1957). — [3] Chem. Listy **47**, 1643 (1953); vgl. diese Z. **142**, 364 (1954). H. WUNDERLICH

Über die photometrische Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (INH) dessen Derivaten und Stoffwechselprodukten in biologischem Material berichten W. NIELSCH und L. GIEFER[1] in 2 Mitteilungen. Nach eingehenden Untersuchungen unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur (74 Zitate), wobei sich herausstellt, daß die bislang angegebenen chemischen Methoden den Anforderungen nicht genügen, geben Verff. ausführliche Vorschriften für die Bestimmung von *Isonicotinsäure*, von *N-Isonicotinylglycin* in Harn sowie von INH und seinen Derivaten und Stoffwechselprodukten in Plasma und Harn an. Die umfangreichen Vorschriften mögen im Original eingesehen werden. Das Grundprinzip der neuen Methoden ist hauptsächlich durch folgende Tatsachen gegeben: INH und seine Metaboliten lassen sich mit einem Chloroform-Benzoesäuregemisch aus Plasma und Harn ausschütteln. Durch alkalische Hydrolyse erhält man Isonicotinsäure, deren Pyridinkern mit Chlorcyan (Kaliumcyanid + Cloramin T) zum Glutacondialdehydderivat aufgespalten, mit Barbitursäure zum Polymethinfarbstoff kondensiert und bei 600 nm photometriert wird. Das Stoffwechselendprodukt N-Isonicotinylglycin (Nicotinursäure) läßt sich in analoger Weise bei 615 nm bestimmen. Im Organismus vorgebildete Isonicotinsäure und Nicotinursäure können direkt bestimmt werden, da INH und Derivate nicht stören. Mit der Methode lassen sich noch 0,05 μg INH/ml Plasma bestimmen. Papierchromatographisch können 0,01 μg Isonicotinsäure sichtbar gemacht werden; für INH ist die Empfindlichkeit etwas geringer. Der Nachweis läßt sich auch auf andere Pyridinderivate anwenden. Der Arbeit sind formelmäßige Reaktionsabläufe, Kurven, Tabellen und Abbildungen beigegeben.

[1] Arzneimittel-Forsch. **9**, 636—641 u. 700—707 (1959). Fa. Benckiser G.m.b.H., Ludwigshafen/Rhein. E. MÜLLER, Würzburg